

高乙醇含量电解液体系下的 宏孔硅阵列光电化学腐蚀技术研究

宁宇, 季旋, 周秀文*, 何玉丹, 翁文茜

(中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 四川绵阳 621900)

摘要:采用光电化学腐蚀单晶硅方法进行宏孔硅阵列制备技术研究, 探究了高乙醇含量电解液体系下腐蚀电压对宏孔硅形貌的影响, 分析了单晶硅定向溶解机理。结果表明, 高乙醇电解液下, 单晶硅的腐蚀主要为二价溶解过程, 有别于常规电解液体系下单晶硅的四价溶解过程; 在该体系下, 单晶硅的溶解速度较快, 具有较好的应用前景。在腐蚀电压为 1.5 V、腐蚀时间为 2 h, 得到深宽比为 23 的宏孔硅阵列, 腐蚀速度最快可达 75 $\mu\text{m}/\text{h}$; 反应过程中有氢气产生, 使腐蚀速度增大, 腐蚀至 115 μm 后, 过量氢气堆积使孔尖腐蚀受抑制。

关键词:宏孔硅阵列; 光电化学腐蚀法; 电解液; 腐蚀机理; 物质交换

中图分类号: TQ035

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0188-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.033

Study on photoelectrochemical etching technology for macroporous silicon arrays in electrolyte system with high ethanol content

NING Yu, JI Xuan, ZHOU Xiu-wen*, HE Yu-dan, WENG Wen-qian

(Laser Fusion Research Center, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The technology for fabricating macroporous silicon arrays is studied by using photoelectrochemical etching of single-crystal silicon. The impact of etching voltage on the morphology of macroporous silicon is explored under high ethanol content electrolyte system, and the directional dissolution mechanism of single-crystal silicon is analyzed. Study results show that under high ethanol electrolyte system, the etching of single-crystal silicon mainly follows a divalent dissolution process, which is different from the tetravalent dissolution process in conventional electrolyte system. In this system, single-crystal silicon dissolves faster, showing a good application prospect. Macroporous silicon arrays with an aspect ratio of 23 are obtained under an etching voltage of 1.5 V and an etching time of 2 hours, with the fastest etching rate reaching 75 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$. Hydrogen gas is produced during the reaction, which promotes the etching rate. After etching to a depth of 115 μm , the accumulation of excess hydrogen inhibits the progression of etching at the pore tips.

Key words: macroporous silicon arrays; photoelectrochemical etching; electrolyte; corrosion mechanism; substance exchange

宏孔硅阵列是一种孔径尺寸大于 50 nm 且具有高深宽比特性的阵列状的硅材料^[1-3], 主要通过微细加工方法制备而成。微通道阵列中孔道平行分布, 孔道的长度远长于孔道直径。宏孔硅具有高长径比、大孔隙率和良好的规整性等特点^[4], 因此被广泛应用于微通道板^[5]、传感器^[6]、MEMS 器件^[7]、光子晶体^[8]、X 射线闪烁屏^[9]、中子探测器^[10]等领域。宏孔硅阵列制备方法主要包括激光打孔法、深度反应离子刻蚀法和光电化学刻蚀法。其中光电化学刻蚀法具备工艺简单、结构可控和形貌规整度高等优点, 目前已成为国内外研究焦点。

1990 年, V. Lehmann^[11-12]对 n 型宏孔硅的形成机理进行了深入地研究, 提出 n 型宏孔硅形成的空间电荷区理论, 首次使用光电化学腐蚀方法在 2.5% HF 水溶液中经过 350 min 腐蚀得到 150 μm 的宏孔硅阵列结构。Beetz^[13]制备出深度达到

368 μm 的直型宏孔硅阵列, 并提出这种硅微通道阵列的制备关键技术参数。Foca^[14]在 5% HF 与不同醇类混合电解液中进行宏孔硅制备, 分析了不同醇的电解质在硅微通道阵列腐蚀的作用, 发现表面乙醇对 SiO_2 溶解动力学有最显著作用, 对硅微通道阵列腐蚀过程和孔壁光滑度具有直接影响。陈奇^[15]、李连玉等^[16]研究了物质运输、暗电流、表面活性剂、硅电极的掺杂浓度对腐蚀电流控制的影响, 在 3.3% HF 及 8% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的水溶液(含少量表面活性剂)中, 分别经 6 h 与 12 h 腐蚀得到了 250 μm 和 350 μm 的宏孔硅阵列。本课题组吴伯涛^[17-18]采用体积比 $V(40\% \text{HF}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 7 : 1$ 的高乙醇含量的电解液, 在 60 min 腐蚀得到孔深 100 μm 、孔径 2 μm 的宏孔硅阵列, 结果表明在高乙醇含量的电解液体系下, 宏孔硅的腐蚀速度明显增

收稿日期: 2024-04-16; 修回日期: 2024-12-04

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(12104425)

作者简介: 宁宇(1998-), 男, 硕士生, 研究方向为宏孔硅阵列结构的制备, 1246372053@qq.com; 周秀文(1975-), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为微纳结构材料, 通讯联系人, xiuwenzhou@caep.cn。

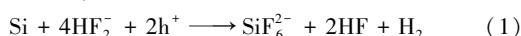
大,具有较好的应用前景。目前,高乙醇含量电解液下的宏孔硅阵列腐蚀相关研究较少,腐蚀过程中的影响因素较多,其形成机理有必要进一步深入研究。

笔者采用光电化学腐蚀法,通过腐蚀参数对宏孔硅微结构形貌的影响研究,探究了高乙醇含量电解液体系下宏孔硅阵列的腐蚀机理,在n型硅片上,成功制备出长径比约为23的多孔硅阵列。

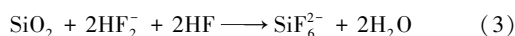
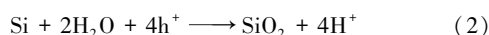
1 实验部分

1.1 硅的光电化学腐蚀原理

硅的光电化学腐蚀的原理主要是硅处于阳极电位时,在HF溶液中会发生电化学溶解^[19]。根据溶解价的不同,腐蚀过程分为二价溶解和四价溶解2种过程。在二价溶解体系中,溶解1个硅原子需要消耗2个空穴,反应中部分氢以H₂的形式释放,化学方程式如下:



在四价溶解体系中,溶解1个硅原子需要消耗4个空穴发生阳极氧化反应,并在硅电极的表面形成SiO₂薄膜, SiO₂薄膜随后在HF溶液中溶解。SiO₂薄膜的生成和溶解交替发生硅产生腐蚀,该腐蚀过程中不会产生H₂,化学方程式如下:



1.2 实验设计

根据宏孔硅阵列结构设计,在硅片上腐蚀出金字塔状的诱导坑阵列。在光电化学腐蚀过程中,预制坑尖端部位电荷密集,具有较大电场,收集空穴的能力较硅片表面强,光电化学腐蚀优先在预制坑尖端部位发生。随着光电化学腐蚀的进行,腐蚀尖端汇聚电荷,收集空穴反应,侧壁产生钝化保护,使孔洞阵列稳定向下腐蚀,宏孔硅阵列制备工艺如图1所示。

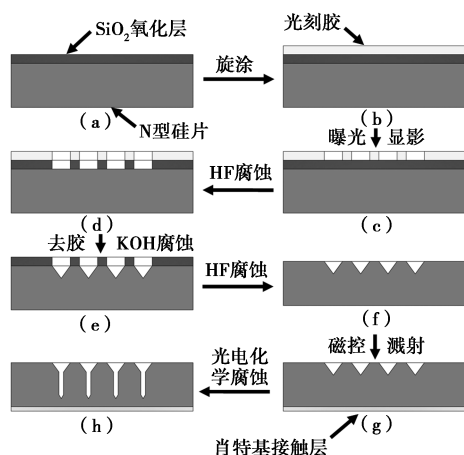


图1 宏孔硅阵列制备工艺流程

光电化学腐蚀实验装置示意图如图2所示,腐蚀装置主要包括计算机、电解槽、电化学工作站、光源、磁力搅拌器等。光电化学腐蚀采用三电极系统,工作电极与硅片背面通过欧姆接触连接,铂电极连接辅助电极,参比电极选用饱和甘汞电极。选用卤素灯为光源,照射硅片背面以提供光生空穴。利用磁力搅拌器搅拌,保证腐蚀过程中的电解液流动,实验采用n型<100>晶向的硅片,电阻率为1~10 Ω·cm、单面抛光、厚度为500 μm,抛光面氧化层厚度为500 nm,反应在300 K的温度下进行。光电化学腐蚀的电解液主要成分为:HF(50%)、H₂C₂H₅OH(99%)、H₂O、TritonX-100,实验参数如表1~表3所示。高乙醇含量电解液体积比为V(40% HF):V(C₂H₅OH):V(H₂O)=1:7:1。高水含量电解质作

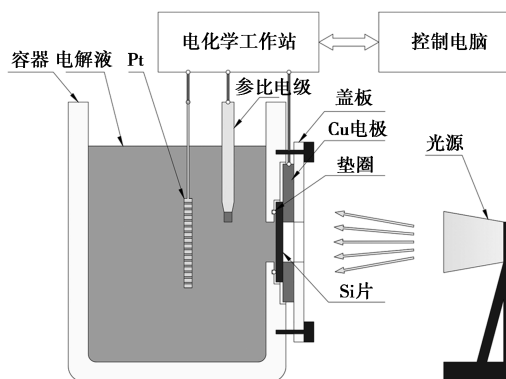


图2 光电化学腐蚀实验装置

表1 不同腐蚀电压下的腐蚀

样品编号	腐蚀电压/V	V(HF):V(C ₂ H ₅ OH):V(H ₂ O)	腐蚀时间/min
1#	0.3		
2#	0.7		
3#	1.1		
4#	1.5	1:7:1	60
5#	1.9		
6#	2.3		

表2 不同腐蚀时间下的腐蚀

样品编号	腐蚀电压/V	V(HF):V(C ₂ H ₅ OH):V(H ₂ O)	腐蚀时间/min
7#			20
8#			40
4#			60
9#	1.5	1:7:1	80
10#			100
11#			120
12#			150

表 3 不同电解液下的腐蚀

样品 编号	腐蚀电压/ V	$V(\text{HF}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) :$ $V(\text{H}_2\text{O})$	腐蚀时间/ min
4 [#]	1.5	1:7:1	60
11 [#]	1.5	1:7:1	120
13 [#]	0.3	1:1:8	60
14 [#]	0.3	1:1:8	120

为对比组,光电化学腐蚀宏控硅研究中使用电解液体积比为 $V(40\% \text{ HF}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O} \text{ 含 } 1\% \text{ TritonX-100}) = 1:1:8$ ^[11-16,18-20]。

2 结果与分析

2.1 高乙醇含量电解液中腐蚀电压对宏孔硅阵列的影响

在实验中发现,在电解液体积比 $V(\text{HF}) : V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : V(\text{H}_2\text{O}) = 1:7:1$ 的电解液中,由于与硅片表面浸润性良好的乙醇含量增加,无需加入表面活性剂来降低表面张力,可以成功制备出具有较高深宽比的宏孔硅阵列。不同腐蚀电压下腐蚀 60 min 得到的宏孔硅阵列的扫描电镜(SEM)图如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,每个预制坑点位

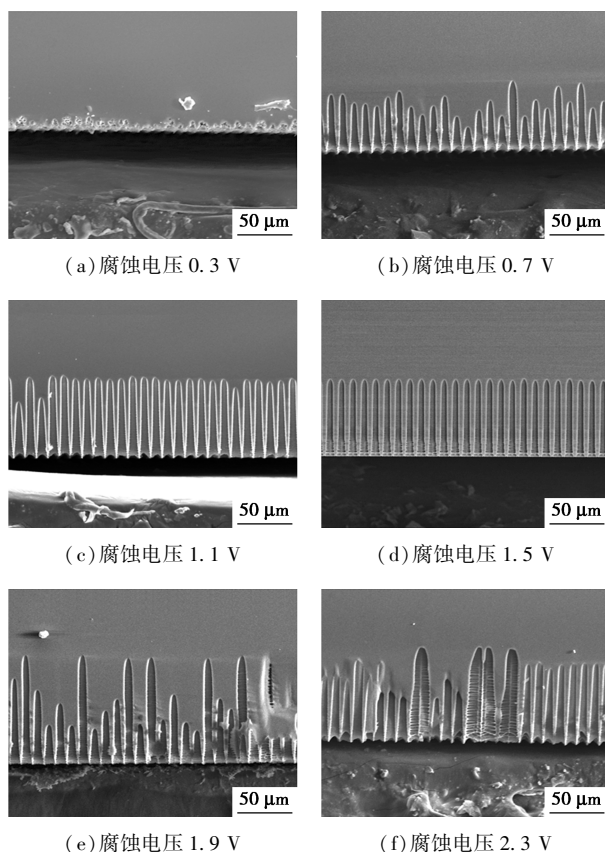


图 3 不同腐蚀电压下的宏孔硅阵列

出现了细微且杂乱的腐蚀形貌,没有呈现连续腐蚀的趋势。这是由于高乙醇电解液下硅/溶液界面的阻抗较大,0.3 V 的腐蚀电压下的腐蚀电流过小,预制坑尖端部位的场强较低,吸收空穴能力变弱,因此没有在诱导坑阵列尖端出现选择性的腐蚀。从图 3(b)中可以看出,样品在 0.7 V 下腐蚀出现了明确方向和点位的腐蚀,但是孔道的长度和形貌不均匀,存在丢孔的现象。这是由于在反应初期每个尖端的反应会受到物料运输和产物堆积等不同因素影响,导致其腐蚀速度不能完全一致;随着孔道深度的增加,较深孔的孔尖部位电场较其他孔大,吸收空穴能力也较强,在低电压腐蚀情况下,这一差距对孔道影响的比重会被放大,导致腐蚀速度随着孔深差距变大而变大。

从图 3(c)中可以看出,将腐蚀电压提升至 1.1 V 时,整体孔道的孔深增加,此时孔道深度的均匀性得到了较大改善,仅存在部分孔道腐蚀速度变慢。这是由于随着腐蚀电压的增大,反应中的电荷运输控制逐渐占主导,孔道的腐蚀均匀性明显改善。从图 3(d)中可以看出,样品在 1.5 V 下腐蚀 60 min 时,孔道形貌均匀且规律,孔壁光滑,没有丢孔的现象。此时,电荷的运输逐渐和物料运输基本平衡,孔道稳定腐蚀,腐蚀深度为 75 μm 、孔径为 5 μm 。

从图 3(e)和图 3(f)中可以看出,随着腐蚀电压的进一步增大,孔道在深度方向加速腐蚀的同时其直径也进一步增大,造成孔道的侧向腐蚀严重。这是由于腐蚀场强过大时,体系中的暗电流增大,空穴的迁移速度增加,空穴数量存在过剩现象;在这种情况下,孔壁也会参与空穴的收集,导致侧蚀的发生,这一现象随着腐蚀电压的升高显著增大。

2.2 高乙醇电解液下腐蚀时间对宏孔硅阵列的影响

在高乙醇电解液中腐蚀电压约为 1.5 V 的恒压腐蚀中,腐蚀时间(20~150 min)对腐蚀孔道形貌的影响如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着腐蚀时间的增加,孔尖的角度逐渐变大,这意味着孔尖聚集电荷的能力降低,收集空穴的能力相应变弱,孔尖的腐蚀速度下降;随着腐蚀深度逐渐增加,宏孔硅孔道表面积快速增大,暗电流随之增大,且孔道内腐蚀反应物与反应产物的交换速度随孔深增加而减慢。在上述三个因素的同时作用下,孔道的腐蚀速度变慢,侧壁的腐蚀速度递增。当腐蚀时间小于 120 min 左右时,宏孔硅阵列孔道深度达到 115 μm ,孔道可维持较好的形貌;当腐蚀时间超过 120 min 时,纵向腐

蚀速度变慢,侧向腐蚀严重程度加剧,孔道在接近硅片表面范围的孔壁侧向腐蚀严重。

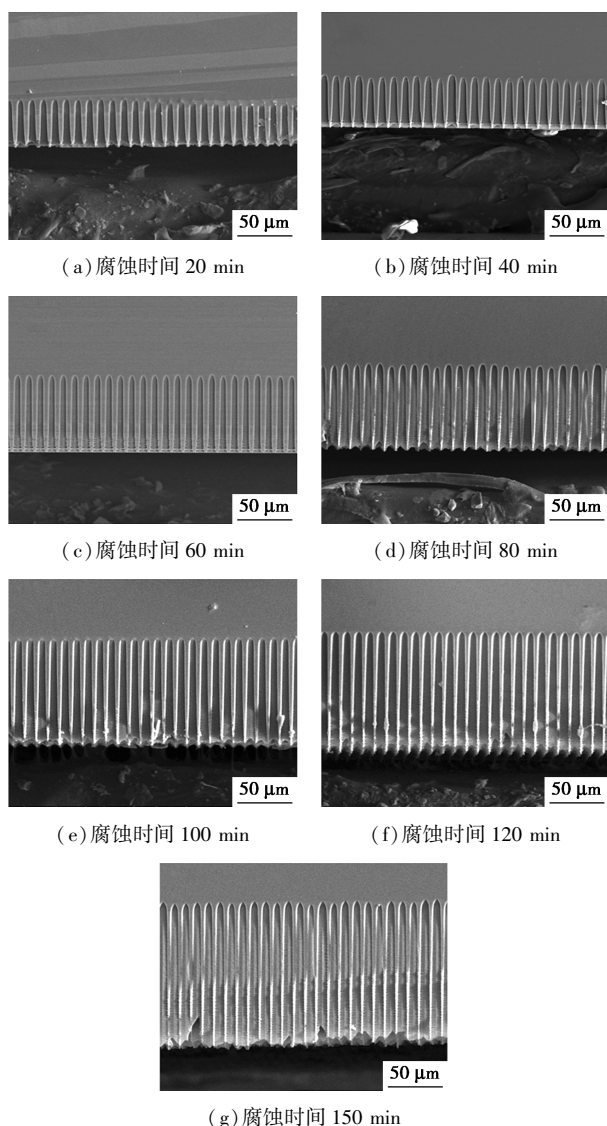
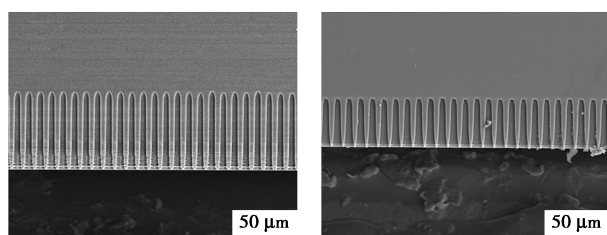


图4 宏孔硅阵列随时间腐蚀形貌图

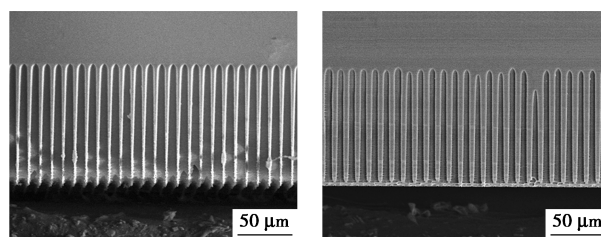
2.3 乙醇和水体积比对宏孔硅阵列的影响

宏孔硅阵列在2种乙醇和水体积比[$V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(99\%)):V(\text{H}_2\text{O})=7:1$ 和 $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(99\%)):V(\text{H}_2\text{O})=1:8$]电解液体系下的孔道形貌如图5所示。

从图5(a)和图5(b)中可以看出,2种电解液中选择最佳腐蚀电压并腐蚀60 min的宏孔硅阵列



(a)高乙醇电解液腐蚀60 min (b)高水电解液腐蚀60 min

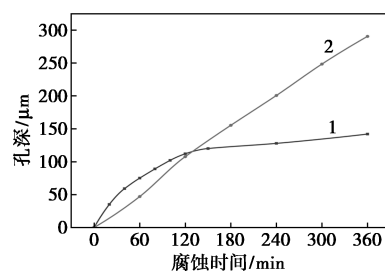


(c)高乙醇电解液腐蚀120 min (d)高水电解液腐蚀120 min

图5 宏孔硅阵列在2种电解质下腐蚀形貌对比

腐蚀形貌图都呈现稳定腐蚀,孔道形貌均匀,孔壁表面平滑,孔底保持尖状,且处于同一平面,说明在后续的腐蚀过程中仍可以使其继续腐蚀;高乙醇体积分数电解液体系下腐蚀深度约为 $75\ \mu\text{m}$,远高于高水体积分数电解液体系下腐蚀深度(约为 $47\ \mu\text{m}$)。从图5(c)和图5(d)中可以看出,随着腐蚀时间增至120 min,二者孔深相近,高乙醇体积分数电解液下腐蚀深度约为 $115\ \mu\text{m}$,与高水含量电解液下腐蚀深度约为 $112\ \mu\text{m}$ 相近。高乙醇体积分数电解液下,虽然孔底仍保持尖状,且处于同一平面,但接近硅片表面的孔壁发生了较为严重的侧向腐蚀,孔壁形貌较差,相比于高水体积分数电解液下的腐蚀,高乙醇体积分数电解液下的腐蚀深度相近,孔壁准直性较差,阵列表面形貌较差。

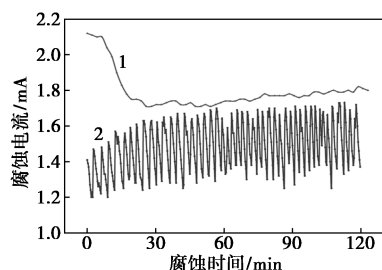
宏孔硅阵列在2种电解液体系下腐蚀孔深随时间的变化曲线如图6所示。从图6中可以看出,当腐蚀时间在120 min内时高乙醇体积分数的电解液体系下宏孔硅的腐蚀速度较高,随着腐蚀时间的增长,腐蚀速度下降;腐蚀时间超过120 min之后,表面腐蚀情况严重,腐蚀速度锐减。高水体积分数电解液体系下宏孔硅腐蚀深度随时间接近线性变化,腐蚀速度接近稳定。在腐蚀时间小于120 min时,在对孔道深度 $115\ \mu\text{m}$ 以下的需求下,高乙醇电解液下的腐蚀时间更短,具有较高的腐蚀速度和生产效率。



1— $V(\text{HF}):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})=1:7:1$;
2— $V(\text{HF}):V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O})=1:1:8$

图6 宏孔硅阵列随时间腐蚀孔深曲线

2 种电解液体系下在 120 min 内腐蚀的电流变化曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在高水体积分数电解液体系下,反应过程中基本没有气体产生,在反应进入到稳定状态后,腐蚀电流平稳,随着腐蚀的进行缓慢增大;硅的腐蚀主要为四价溶解体系过程,溶解 1 个硅原子消耗 4 个空穴,不会产生氢气。随着腐蚀深度的加深,暗电流缓慢增大,表现在电流变化上,即腐蚀电流平稳缓慢增大。



1—高水体积分数电解液体系腐蚀电流;2—高乙醇体积分数电解液体系腐蚀电流

图 7 不同腐蚀电解液的电流变化

在高乙醇电解液体系下,腐蚀电流变化具有明显的周期震荡特性,随着周期震荡缓慢增大。在每一个震荡周期内,腐蚀电流递减,在周期尾部迅速提高,这是因为在腐蚀过程中产生了大量的氢气泡。气泡首先在硅孔道表面汇聚,气泡的汇聚使得硅表面与电解液的接触面积降低,电阻增加导致腐蚀电流减小。当气泡汇聚到一定程度时,气泡所受浮力增大,使得气泡克服硅片表面的吸附而整体脱离了硅表面,硅与电解液的接触面积立刻恢复,导致腐蚀电流立即增大。在腐蚀开始的一段时间内,在孔道内部电解液受气泡的搅动作用而增强了电解液的流动速度,促进了反应物和产物的交换,使腐蚀速度增大。腐蚀深度超过 115 μm 时,宏孔硅阵列表面接触面积增大,相应的腐蚀电流与暗电流增大,整体腐蚀电流呈现缓慢增大的趋势,同时,侧壁腐蚀程度逐渐增大,腐蚀反应加剧,气泡的产生与脱离周期变短,在电流变化上表现为电流变化的震荡周期变短。

根据这一特性,在高乙醇电解液体系下硅的腐蚀主要为二价溶解体系过程,溶解 1 个硅原子消耗 2 个空穴,反应中产生氢气。氢气的产生在腐蚀初期会对孔内电解液起搅动作用,增大反应物与产物交换速度,对孔道方向的腐蚀起促进作用,但随着孔深的增大,气泡在孔道内体积占比增大,使孔道内电解液体积减少,影响了孔尖部位反应物与产物的质量运输,因此,在腐蚀初期,孔尖腐蚀速度最高,随着腐蚀深度的加深,孔尖的腐蚀速度逐渐降低,孔尖空

穴消耗量减少,多余空穴逸散到孔壁上,受暗电流的影响,孔壁消耗空穴能力增强,导致孔壁的侧蚀现象加重。

3 结论

通过高乙醇电解液体系和高水电解液体系下硅的光电化学腐蚀,成功制备了孔径一致、孔壁光滑的宏孔硅阵列。获得高乙醇电解液体系下的腐蚀电压、腐蚀时间对宏孔硅阵列形貌的影响规律。该体系下,最佳腐蚀电压约为 1.5 V,制备出深宽比为 23 左右的宏孔硅阵列,即孔径约为 5 μm ,最高孔深 115 μm ,深宽比为 23 的宏孔硅阵列在反应过程中有氢气产生,使腐蚀速度增大,腐蚀至 115 μm 后,过量氢气堆积抑制孔尖腐蚀的进行。结合腐蚀形貌、腐蚀深度与腐蚀电流变化,分析了 2 种电解液体系下的腐蚀机理。结果表明,2 种电解液下的硅的溶解机理不同,在高水体积分数电解液体系下腐蚀时,硅的腐蚀主要为四价溶解体系电解液过程;在采用高乙醇体积分数电解液体系下腐蚀时,硅的腐蚀主要为二价溶解体系过程。

参考文献

- [1] Zhang G X. Porous silicon: Morphology and formation mechanisms [M]//Modern aspects of electrochemistry. Boston, MA: Springer US, 2006: 65-133.
- [2] Christophersen M, Carstensen J, Föll H. Macropore formation on highly doped n-type silicon [J]. *physica Status Solidi (a)*, 2000, 182(1): 45-50.
- [3] Ottow S. Processing of three-dimensional microstructures using macroporous n-type silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(1): 385-390.
- [4] Watanabe Y, Arita Y, Yokoyama T, et al. Formation and properties of porous silicon and its application [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1975, 122(10): 1351.
- [5] Chen X, Lin J, Yuan D, et al. Obtaining a high area ratio free-standing silicon microchannel plate via a modified electrochemical procedure [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2008, 18(3): 037003.
- [6] Alhalaili B, Dryden D M, Vidu R, et al. High-aspect ratio micro- and nanostructures enabled by photo-electrochemical etching for sensing and energy harvesting applications [J]. *Applied Nanoscience*, 2018, 8: 1171-1177.
- [7] Nagayama G, Ando R, Muramatsu K, et al. Fabrication of Macroporous on No-Mask Silicon Substrate for Application to Microsystems [C]//International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems, 2008, 42940: 725-726.
- [8] Grüning U, Lehmann V, Ottow S, et al. Macroporous silicon with a complete two-dimensional photonic band gap centered at 5 μm [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68(6): 747-749.

(下转第 198 页)

- lomefloxacin with persulfate under simulated sunlight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121236.
- [7] Wang G, Nie X, Ji X, *et al.* Enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Co and N codoped porous carbon for degradation of organic pollutants; The synergism between Co and N [J]. *Environmental Science-Nano*, 2019, 6(2): 399-410.
- [8] Wang G, Zhao Y, Ma H, *et al.* Enhanced peroxymonosulfate activation on dual active sites of N vacancy modified g-C₃N₄ under visible-light assistance and its selective removal of organic pollutants [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 144139.
- [9] Liu S, Liu D, Sun Y, *et al.* Enzyme-mimicking single-atom FeN₄ sites for enhanced photo-Fenton-like reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121327.
- [10] Ma W, Wang N, Fan Y, *et al.* Non-radical-dominated catalytic degradation of bisphenol A by ZIF-67 derived nitrogen-doped carbon nanotubes frameworks in the presence of peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 721-731.
- [11] Wang Y, Cao D, Zhao X. Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoOx-doped ordered mesoporous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 1112-1121.
- [12] Zhou H, Peng J, Li J, *et al.* Metal-free black-red phosphorus as an efficient heterogeneous reductant to boost Fe³⁺/Fe²⁺ cycle for peroxymonosulfate activation [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116529.
- [13] Ren W, Cheng C, Shao P, *et al.* Origins of electron-transfer regime in persulfate-based nonradical oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 78-97.
- [14] Huang Y H, Huang Y F, Huang C I, *et al.* Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co²⁺/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺-catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2): 1110-1118.
- [15] Mohatt J L, Hu L, Finneran K T, *et al.* Microbially mediated abiotic transformation of the antimicrobial agent sulfamethoxazole under iron-reducing soil conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4793-4801.
- [16] Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe₀ in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 1168-1181.
- [17] Wu L, Sun Z, Zhen Y, *et al.* Oxygen vacancy-induced nonradical degradation of organics: Critical trigger of oxygen (O₂) in the Fe-Co LDH/peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(22): 15400-15411.
- [18] Gong C, Chen F, Yang Q, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered doubled hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhoadmine B [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 222-232.
- [19] Zhu E, Hong X, Ye Z, *et al.* Influence of various experimental parameters on the capacitive removal of phosphate from aqueous solutions using LDHs/AC composite electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 454-462.
- [20] Wu X, Tan X, Yang S, *et al.* Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides [J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 4159-4168.
- [21] Lu H, Sui M, Yuan B, *et al.* Efficient degradation of nitrobenzene by Cu-Co-Fe-LDH catalyzed peroxymonosulfate to produce hydroxyl radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 140-149.
- [22] Jawad A, Lang J, Liao Z, *et al.* Activation of persulfate by CuOx@Co-LDH: A novel heterogeneous system for contaminant degradation with broad pH window and controlled leaching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 548-559.
- [23] Yang Y, Li J, Shi H, *et al.* Influence of natural organic matter on horseradish peroxidase-mediated removal of 17 α -ethinylestradiol: Role of molecular weight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 356: 9-16. ■
- (上接第 192 页)
- [9] Badel X, Linnros J, Kleimann P, *et al.* Metallized and oxidized silicon macropore arrays filled with a scintillator for CCD-based X-ray imaging detectors [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2004, 51(3): 1001-1005.
- [10] McGregor D S, Bellinger S L, Shultz J K. Present status of microstructured semiconductor neutron detectors [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 379: 99-110.
- [11] Lehmann V, Föll H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(2): 653.
- [12] Lehmann V. The physics of macropore formation in low doped n-type silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(10): 2836.
- [13] Beetz C P, Boerstler R, Steinbeck J, *et al.* Silicon-micromachined microchannel plates [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section a: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2000, 442(1/3): 443-451.
- [14] Foca E, Riemenschneider O, Lage E, *et al.* Impact of the alcohol-containing electrolytes on the macropores etching in n-Si [J]. *ECS Transactions*, 2007, 6(2): 395.
- [15] 陈奇, 王国政, 王蓟, 等. 光电化学腐蚀法制备高长径比硅微通道 [J]. *半导体技术*, 2018, 43(3): 216-220.
- [16] 李连玉, 王国政, 刘书异, 等. N 型宏孔硅电化学腐蚀中表面活性剂对 Si/HF 界面的影响 [J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(2): 297-301.
- [17] 吴伯涛, 曹林洪, 周秀文, 等. 光电化学腐蚀条件对多孔硅阵列的影响 [J]. *广州化工*, 2020, 48(8): 45-48, 61.
- [18] 吴伯涛. 大长径比微米孔道中的电化学沉积行为研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
- [19] Kolasinski K W. The mechanism of Si etching in fluoride solutions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(6): 1270-1278.
- [20] Barillaro G, Bruschi P, Diligenti A, *et al.* Fabrication of regular silicon microstructures by photo-electrochemical etching of silicon [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2005, 2(9): 3198-3202. ■