

# 多孔硅的椭偏光谱研究

莫 党 周光增 林位株

(中山大学物理系 广州 510275)

张树霖

蔡生民

(北京大学物理系 北京 100871) (北京大学化学系 北京 100871)

**摘要** 本文用椭偏光谱法研究多孔硅. 采用有效介质理论, 从椭偏光谱数据定出不同实验条件下制备成的多孔硅样品的孔隙率. 其次, 从紫外-可见范围的椭偏光谱得到多孔硅介电函数虚部谱, 并与单晶硅相应谱作比较. 结果表明主峰带隙随着多孔硅孔隙率增加而向高能方向移动, 同时在 $<3\text{eV}$ 区出现新的吸收带, 与能带理论计算结果相符.

**PACC:** 0760F, 7840, 4755M, 7320

## 1 引言

自 Canham<sup>[1]</sup>在多孔硅观察到室温可见光波段光致发光以来, 人们对多孔硅的研究兴趣大增. 多孔硅层是由纳米级硅柱与空隙组成的. 由于量子约束效应, 纳米级硅柱的电子能带结构以及光跃迁过程将会发生变化, 不同于单晶硅. 硅柱表面发生氢化, 其 Si—H 键也会对光学性质有影响. Sanders 与 Yia-Chung Chan<sup>[2,3]</sup>在理论上计算了量子线的能带结构及光学性质, 结果表明: 相对于单晶硅的间接带隙, 硅量子线却有直接带隙, 其基本带隙随量子线线度的减小而增大. Buda 等<sup>[4]</sup>用第一性原理计算了多孔硅的能带和光性, 考虑了量子约束效应和表面氢化作用, 给出了多孔硅的介电函数虚部计算结果.

近年来, 对多孔硅的光致发光和电致发光的研究较多, 吸收谱或光频介电函数谱的测量与研究则有待进一步工作. 由于多孔硅是用硅片在 HF 酸溶液中进行阳极氧化而得到的, 不便直接测量其光吸收, 但可采用反射式的椭偏光谱法. 用椭偏光谱研究多孔硅方面, 早期 Pickering 等<sup>[5,6]</sup>曾用椭偏法及反射-透射法对多孔硅进行了测量. 这是在发现室温光致发光前的工作, 他们没有把注意力放在量子线光学特性的研究上, 没有分析多孔硅能带结构的变化. 近来 t Hoof 等<sup>[7]</sup>在研究多孔硅的光致发光衰减时用椭偏法测定多孔硅的  $n$  值, 但没有给出椭偏光谱或介电函数谱.

莫 党 男, 1934 年生, 教授, 博士生导师, 当前主要从事固体光学性质与光谱研究  
1993 年 8 月 7 日收到初稿, 1994 年 2 月 5 日收到修改稿

我们认为还值得用椭偏光谱来对多孔硅做进一步的研究工作,特别是与多孔硅理论计算结果作比较.本文主要在两方面,一是测量不同制备条件得到的多孔硅的紫外-可见椭偏光谱,通过分析定出多孔硅样品的空隙率;二是得出多孔硅介电函数虚部谱,并与理论结果相比较.本工作也可看作该理论计算结果<sup>[4]</sup>一个较直接的实验检验.

## 2 实验

用本实验室自制的椭偏光谱仪<sup>[8]</sup>进行紫外-可见光范围内的椭偏谱测量.起偏器固定在 $45^\circ$ 方位角位置,转动检偏器并测量光电倍增管接收的信号,由此定出椭偏参数 $\Psi$ 和 $\Delta$ <sup>[9]</sup>.根据椭偏法公式<sup>[10]</sup>,由椭偏光谱求出多孔硅的折射率 $n$ 、消光系数 $k$ 、介电函数实部 $\epsilon_1$ 和虚部 $\epsilon_2$ 的谱.

多孔硅样品是电阻率为 $10\text{--}15\Omega\cdot\text{cm}$ 的 $\langle 100 \rangle$ P型单晶硅衬底用阳极电化学腐蚀方法制成的.不同样品,所用的HF浓度和电流密度不同.

## 3 实验结果

图1表示由多孔硅样品的椭偏光谱定出的折射率 $n$ 谱.为清楚起见,图中只画出三个样品的结果.样品制备条件如下: $a$ : $25\%\text{HF}$ , $20\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $b$ : $23\%\text{HF}$ , $20\text{mA}/\text{cm}^2$ ;  $c$ : $19\%\text{HF}$ , $20\text{mA}/\text{cm}^2$ .腐蚀时间均为8分钟.还附上单晶硅结果以供比较.图中右上角小插图给出多孔硅结果的细部.由图可见,多孔硅的 $n$ 值比单晶硅的要小得多,与文献<sup>[5]</sup>结果类似.同一电流密度的生长过程中所用的HF浓度愈小,其折射率也愈小.下一节我们将分析图1以及其他样品的结果,确定出各样品的空隙率.

图2表示由椭偏光谱定出的多孔硅的消光系数 $k$ 谱.样品号与图1相同.由 $n$ 谱与 $k$ 谱可求出介电函数 $\epsilon$ 谱,后面我们将实验测得的 $\epsilon$ 谱进行分析,并与理论计算结果比较.

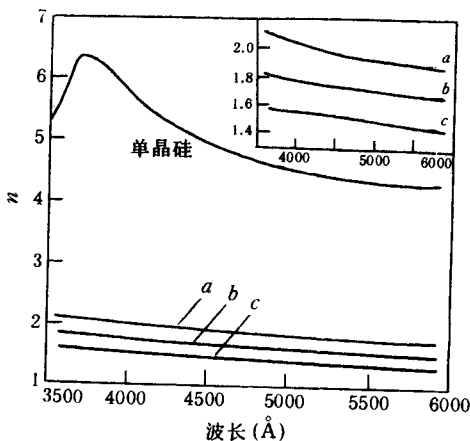


图1 多孔硅和单晶硅的折射率 $n$ 谱

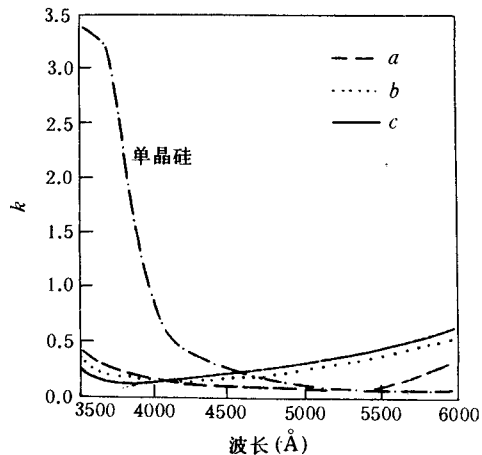


图2 多孔硅和单晶硅的消光系数 $k$ 谱

### 4 多孔硅空隙率的椭偏测定

多孔硅一般具有很大的空隙率,直接测量空隙率采用称重法. Herino 等<sup>[11]</sup>用称重法测量了多孔硅样品的空隙率,研究了空隙率与阳极氧化时 HF 浓度以及电流密度的关系. 另一种测空隙率的方法是吸附法<sup>[11,12]</sup>,这是基于多孔硅层所吸附的气体的测量. Pickering 等<sup>[5,6]</sup>曾用红外区( $\lambda \geq \mu\text{m}$ )的反射-透射谱来确定空隙率,结果与称重法基本上相符合,这是一种无损的光学测定法. Pickering 等虽然也测了椭偏谱,但没有利用椭偏谱结果来求空隙率. 本工作对可见区椭偏光谱测定结果进行分析,也可定出空隙率.

多孔硅是由许多纳米级硅柱组成的,硅柱之间有空隙. 因此,考虑其光学性质时,可采用有效介质理论的 Maxwell-Garnett 表达式(参见文献[13]),多孔硅介电函数  $\epsilon$  符合下式:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = (1 - f) \frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \tag{1}$$

其中  $f$  的空隙率,  $\epsilon_s$  是硅柱的介电函数. 空隙率电函数可认为等于 1.

一般而言,固体的介电函数是复数. 为了简化计算,利用椭偏光谱数据来确定多孔空隙率  $f$  时,可选用介电函数虚部(或相应的  $k$ )为小值的光频范围. 我们是在波长为 3600—5900 Å 范围内作拟合计算来求  $f$  的.

由图 1 和图 2 以及其他样品数据,通过式(1)的似合计算,求出多孔硅样品的空隙率  $f$ . 图 3 是多孔硅空隙率  $f$  与制备时所用的 HF 浓度的关系图. 所用电流密度有两种,一为 20mA/cm<sup>2</sup>,另一为 50mA/cm<sup>2</sup>. 同一电流密度,  $f$  随 HF 浓度增加而减小. 在同一 HF 浓度下,电流密度大时  $f$  也大. 这里所得的  $f$  变化趋势,与 Herino 等<sup>[11]</sup>用称重法测量的结果相似. 图中小插图附上文献[11]的结果以供比较. 他们所用样品是用高掺杂 P 型硅衬底制成的,与本工作所用样品有些不同.

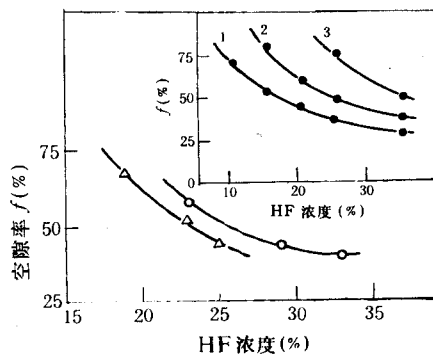


图 3 椭偏法定出的多孔硅空隙率  $f$  与阳极氧化时 HF 浓度的关系

$\Delta$ : 20mA/cm<sup>2</sup>       $\circ$ : 50mA/cm<sup>2</sup>

小插图为称重法测出的  $f$  与 HF 浓度的关系<sup>[11]</sup>

1 : 10mA/cm<sup>2</sup>      2 : 80mA/cm<sup>2</sup>      3 : 240mA/cm<sup>2</sup>

## 5 与介电函数谱理论结果的比较

Sanders 等<sup>[2,3]</sup>和 Buda 等<sup>[4]</sup>近来对量子硅线和多孔硅的能带结构和光性做了理论计算,表明其能带结构与单晶硅不同,具有直接带隙,而且基本带隙随量子线线度减小而增大. Buda 等更给出三种线度多孔硅的介电函数虚部计算曲线,当线度减至 $\leq 1\text{nm}$ 时,在 $< 3\text{eV}$ 光子能量范围出现新的吸收带(单晶硅在这范围内是没有显著的吸收的).

从我们的椭偏谱实验结果,得出多孔硅的介电函数谱. 图 4 是几个多孔硅样品的介电函数虚部谱,样品号如图 1. 还画上单晶硅相应谱.

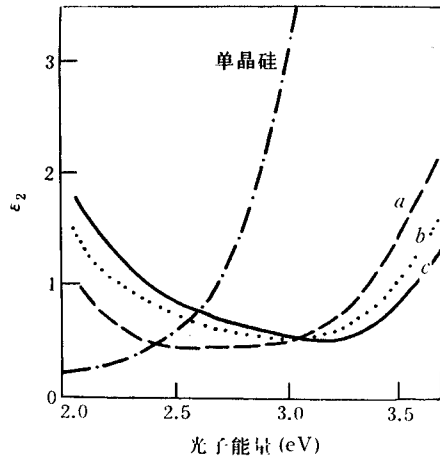


图 4 多孔硅和单晶硅的介电函数虚部  $\epsilon_2$  谱

a: 25% HF, 20mA/cm<sup>2</sup>    b: 23% HF, 20mA/cm<sup>2</sup>    c: 19% HF, 20mA/cm<sup>2</sup>

图 4 所示的多孔硅实验结果,在定性上是与上述理论计算结果上符合的. 即是说,主峰带隙随着多孔硅空隙率增加(相应硅柱线度减小)而向高能方向移动,见图中 $> 3\text{eV}$ 部分的曲线;另外,空隙率大的样品,在 $< 3\text{eV}$ 部分出现新的吸收带(相对单晶硅而言). 这两点符合上述文献的理论结果.

Pickering 等<sup>[5,6]</sup>早期对其多孔硅样品的椭偏测量中,也得到介质电函数谱. 但他们只给出 2800—4500 Å (相应 4.5—2.8eV)范围的介电函数虚部谱,波长 $> 4500\text{Å}$ 范围中没有数据. 他们的样品没有发现室温光致发光,量子硅线理论结果也未发表,可想象他们没有注意多孔硅是否有新的吸收带这个问题. 我们测得的 $> 4500\text{Å}$  (相应 $< 2.8\text{eV}$ )吸收带,可以认为实验支持 Buda 等的理论结果<sup>[4]</sup>.

## 参 考 文 献

- [1] L. T. Canham, Appl. Phys. Lett., 1990, **57**:1046.
- [2] G. D. Sanders and Yia-Chung Chang, Appl. Phys. Lett., 1992, **60**:2525.
- [3] G. D. Sanders and Yia-Chung Chang, Phys. Rev., 1992, **B45**:9202.

- [4] F. Buda, J. Kohanoff and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**:1272.
- [5] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Pearson and R. Greef, *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 1984, **17**:6535.
- [6] C. Pickering, M. I. J. Beale, D. J. Robbins, P. J. Person and R. Greef, *Thin Solid Films*, 1985, **125**:157.
- [7] G. W. 't Hooft, Y. A. R. R. Kessener, G. L. J. A. Rikken and A. H. J. Venhuizen, *Appl. Phys. Lett.*, 1992, **61**:2344.
- [8] 江任荣, 陈树光, 叶贤京, 莫党, *仪器仪表学报*, 1983, **4**:440.
- [9] 莫党, 陈树光, 余玉贞, 黄炳忠, *物理学报*, 1980, **29**:673.
- [10] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, Amsterdam, 1977.
- [11] R. Herino, G. Bomchil, K. Barla, C. Bertrand and J. L. Ginoux, *J. Electrochem. Soc.*, 1987, **134**:1994.
- [12] G. Bomchil, R. Herino, K. Barla and J. C. Pfister, *J. Electrochem. Soc.*, 1983, **130**:1611.
- [13] D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, 1982, **2**:4249.

## Study on Ellipsometric Spectra of Porous Silicon

Mo Dang, Zhou Guangzeng and Lin Weizhu

(*Department of Physics, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Zhang Shulin

(*Department of Physics, Peking University, Beijing 100871*)

Cai Shengmin

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Received 7 August 1993, revised manuscript received 5 February 1994

**Abstract** We investigate the porous silicon samples using the spectroscopic ellipsometry. Using the effective medium theory, we determined the porosity of the porous silicon samples prepared in different experimental conditions from the data of ellipsometric spectra. In addition, we also obtained the dielectric function spectra of the porous silicon layer from the ellipsometric spectra, and compared with the spectrum of single crystal silicon. The results show that the energy threshold of the porous silicon shifts toward higher energy, and a new absorption band appears at the  $<3\text{eV}$  region, consistent with the electronic structure calculations.

**PACC:** 0760F, 7840, 4755M, 7320