

多孔硅薄膜对 p 型单晶硅太赫兹波段透射特性的影响

刘晓旻¹, 李苏贵², 弓巧侠¹, 鲁旭¹, 马省¹, 梁二军¹, 李新建¹

(1. 郑州大学 物理工程学院, 河南 郑州 450000; 2. 郑州升达经贸管理学院, 河南 郑州 451191)

摘要: 利用化学腐蚀方法, 在低阻值 p 型单晶硅片上制备了火山口形、准纳米孔柱形和多孔形三种形貌的多孔硅薄膜。以空气为参考基准, 0.2~10 THz 时域光谱显示, 火山口形样品在 0.2~6 THz 的透射强度下降了约 1/2, 另外两种样品强度下降了约 1/5。火山口形、准纳米孔柱形样品呈现低通滤波特性, 多孔形样品呈现级联带通特性。准纳米孔柱形样品截止频率比火山口形样品和多孔形样品提高了 3 THz 左右。样品的频谱出现多处吸收峰, 峰的位置与薄膜的几何结构尺寸有关。实验结果表明: 多孔薄膜的形状和几何结构尺寸改变了 p 型单晶硅的太赫兹波段透射强度、吸收频率和截止, 该材料可以成为从太赫兹波段至可见光波段的宽频段探测材料和调制材料。

关键词: 太赫兹; 太赫兹时域光谱; 水热腐蚀; 多孔硅; 透射

中图分类号: TN213 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2013)05-1236-05

Affect of porous silicon film on transmission characteristics of p-type monocrystalline silicon in terahertz band

Liu Xiaomin¹, Li Sugui², Gong Qiaoxia¹, Lu Xu¹, Ma Sheng¹, Liang Erjun¹, Li Xinjian¹

(1. School of Physics and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. Shengda Economics, Trade and Management College, Zhengzhou 451191, China)

Abstract: Porous silicon thin films were prepared by chemical etching method on monocrystalline silicon surface. P-type morphology of these films exhibited three tapes: crater, quasi nano-pillar-array and porous. Terahertz time domain spectroscopy of these samples from 0.2-10 THz showed that transmitted intensity of these samples was very different. Taking air as the reference, transmission intensity of crater sample from 0.2 to 6 THz dropped by about one half and intensity of other two samples only decreased about by one fifth. For filter characteristics, samples of crater one and quasi nano-pillar-array one had low-pass characteristics and porous sample had cascade band-pass characteristic. Cut-off frequency of quasi nano-pillar-array sample improved 3 THz than others. Furthermore, there were much absorption peaks in samples and positions of these peaks had very closed relationship to the micro-surface-structures of porous silicon films. Experiments showed that, both shape and size of these films appeared to change and control transmission properties of monocrystalline silicon in terahertz such as transmitted intensity, absorption frequency and cut-off frequency. So porous silicon can be a new wide spectral detecting and

收稿日期: 2012-09-12; 修订日期: 2012-10-14

基金项目: 国家自然科学基金(10974183); 河南省教育厅科学技术研究重点项目资助计划(12A140014); 河南省博士后资助项目

作者简介: 刘晓旻(1973-), 女, 讲师, 博士, 主要从事太赫兹探测技术方面的研究。Email: liuxmamara@126.com

modulation materials from terahertz to visible light.

Key words: terahertz; terahertz time domain spectroscopy; hydrothermal corrosion; porous silicon; transmission

0 引言

太赫兹波是指介于微波与红外线之间的电磁波,频率为 0.1~10 THz(1 THz=1 012 Hz)。在电磁波谱中,太赫兹波是人类认识的最后一块空地,被称为“T 射线”,又被誉为“21 世纪的射线”^[1]。对于诸多基础研究学科以及应用学科,太赫兹波探测技术的研究具有重要的价值和前景,它真正广泛的应用将对国家安全以及国民经济发展带来深刻的影响^[2-3]。太赫兹波的调制等操控技术是太赫兹技术中的关键技术,用于调制太赫兹波的功能器件是太赫兹系统中的核心部件。目前,太赫兹波的产生和检测技术已经用于相关仪器的制造与生产,但是太赫兹调制功能器件仍然非常匮乏,造成调制功能器件研发滞后的根本原因是缺乏性能优良的调控材料。因此,太赫兹调制材料成为调控技术发展的绊脚石,限制了太赫兹技术的广泛应用,尤其是制约了太赫兹通信系统和传感系统的实现^[4-7]。单晶硅是现代微电子器件的基石材料,硅基太赫兹调制材料的研究有利于研发覆盖红外至可见光波段的宽频、集成便携式太赫兹功能器件和探测系统^[8-10]。20 世纪 90 年代,美国的 D.Grischkowsky 等研究了高阻单晶硅的太赫兹光谱特性,我国首都师范大学的赵国忠小组、张存林小组,以及中国计量学院的李九生小组研究了不同掺杂、不同晶向的 n 型和 p 型单晶硅的太赫兹时域透射光谱。研究表明,单晶硅的太赫兹吸收率与载流子浓度有关,对低频波段的吸收,p 型硅比 n 型硅大^[11-12]。在单晶硅表面制备出纳米/微米尺度的表面微结构,同样能够影响其太赫兹吸收特性^[13]。文中利用水热腐蚀法在掺杂低阻值 p 型单晶硅上制备了不同形貌的表面微结构,利用太赫兹时域光谱仪测试了样品在 0.2~10 THz 波段的透射特性,研究了不同表面微结构的多孔硅膜对 p 型单晶硅太赫兹波段的透射强度、截止频率、调制特性和吸收频率的影响,为研制硅基宽谱太赫兹探测材料和调制材料奠定了实验基础。

1 实验方法

1.1 制备方法

采用水热腐蚀法,在 p 型单晶硅表面制备不同复合纳米/微米结构的多孔硅薄膜。多孔硅薄膜可以通过调控水热腐蚀液的组分、腐蚀时间和钝化溶液浓度等参数实现对样品微结构的调控,文中固定其他实验条件,通过改变对硅片的腐蚀时间来调控得到的薄膜的形貌。实验硅片厚 500 μm ,晶向(111),电阻率 3~5 Ω ,薄膜厚度 1 μm 左右。水热腐蚀液由 55 mL、浓度 13 mol/L 的 HF 酸,以及 0.02 mol/L 分析纯的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液混合而成^[14]。水热反应在由不锈钢金属外罩和聚四氟乙烯内芯组成的水热釜中进行。反应时水热釜放入控温箱中,以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 左右的速率升温到 140 $^\circ\text{C}$,保持 30~45 min,然后取出样品放置在空气中自然风冷 2 h。随后样品用离子水清洗,再浸泡在无水酒精溶液中 10 min,最后置于室温下自然晾干。

1.2 测试方法

利用 JSM-7500F 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的表面微形貌和结构参数进行了表征。SEM 照片显示,制备的多孔硅薄膜微结构是种纳米/微米复合体系结构,薄膜形状可以分为火山口形、准纳米孔柱形和多孔形三种。腐蚀后,样品的厚度减少了约 100 μm 。

利用太赫兹透射时域光谱仪测试了三种样品在 0.2~10 THz 波段的透射特性。实验系统为首都师范大学太赫兹光电子学教育部重点实验室搭建的太赫兹时域透射光谱系统,光谱范围 0.1~10 THz,分辨率小于 5 GHz(傅里叶变换后)。光谱系统所使用的飞秒激光器是由光谱物理公司生产的钛宝石飞秒脉冲激光器,激光脉冲宽度 100 fs,中心波长 810 nm,平均功率 980 mW,重复频率 82 MHz。测试实验在氮气环境中进行,温度 22.7 $^\circ\text{C}$,相对湿度小于 3%。将样品的太赫兹波透射曲线进行傅里叶变换,得到频谱曲线。

2 测试结果

2.1 表面微结构表征

样品 SEM 表征的形貌如图 1 所示。表面微形貌可以分为火山口形、准纳米孔柱形和多孔形三种,加热时间分别为 40、45、30 min。图 1(a)为火山口形样品的 SEM 照片,样品表面呈火山口状凹陷和环状峰,火山口凹陷直径 1~1.26 μm ,分布随机。图 1(b)为准纳米孔柱形样品的 SEM 照片,样品表面呈现团簇的硅纳米孔柱畴区,硅柱直径 0.3~0.5 μm ,硅柱上密布纳米孔洞,纳米孔洞的直径均小于 10 nm。图 1(c)为多孔形样品的 SEM 照片,样品呈典型多孔状,出现密集的、直径各异的海绵状孔洞,孔洞典型直径 0.6 μm 。

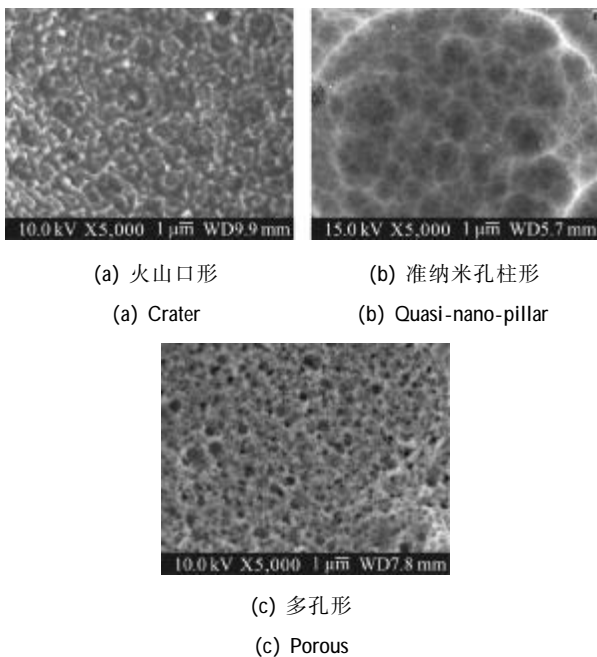


图 1 样品的 SEM 形貌图

Fig.1 SEM images of morphology silicon samples

2.2 太赫兹时域透射光谱及频谱

基底材料的载流子浓度影响材料的太赫兹波吸收率。文中采用电阻率 3~5 Ω 的低阻值 p 型硅片作基底材料。基底材料的时域频域透射谱表明该材料完全吸收太赫兹波,因此,三种多孔硅样品的时域透射谱采用空气为参考基准。样品时域透射谱如图 2 所示,空气透射曲线如图中实线所示,图 2(a)、(b)、(c)中的虚线分别代表火山口形、准纳米孔柱形和多孔形样品的时域透射曲线,各个曲线的峰值坐标见

图中标注。如图 2 所示,火山口形样品的透射振幅衰减最多;与火山口形样品相比,准纳米孔柱形样品的时域透射振幅提高了 27%,时间反而延迟了 0.01 ps;而多孔形样品的透射振幅比火山口形样品提高了 53%,时间多延迟了 0.28 ps。

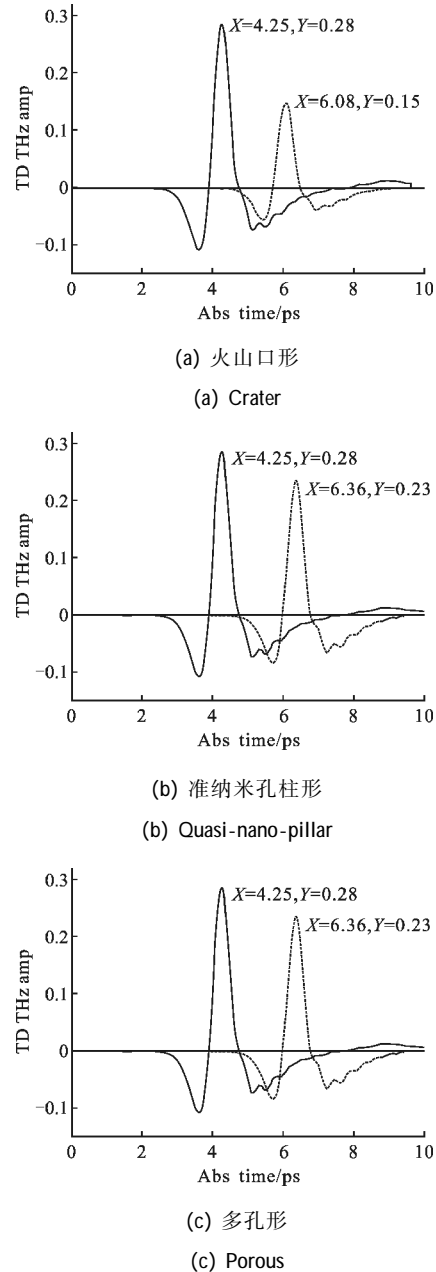
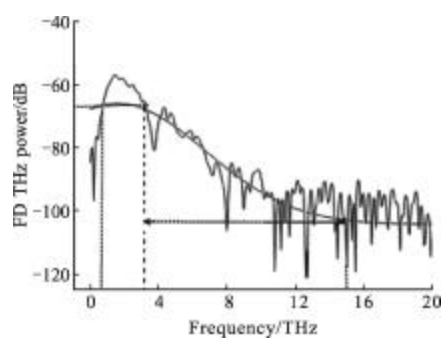


图 2 样品的太赫兹时域透射曲线

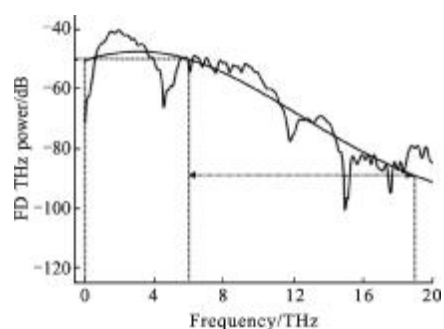
Fig.2 Time-domain transmission curves of samples

将样品的太赫兹时域透射曲线进行傅里叶变换,得到其太赫兹透射频谱,如图 3 所示。用 OriginTM 软件进行平滑处理,得到拟合曲线,拟合后的截止频率、阻带频率以及过渡带如图中虚线所示。



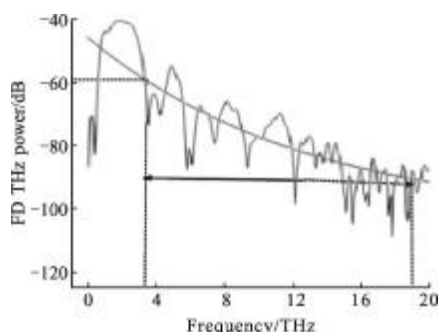
(a) 火山口形

(a) Crater



(b) 准纳米孔柱形

(b) Quasi-nano-pillar



(c) 多孔形

(c) Porous

图 3 样品的太赫兹透射频谱曲线以及拟合曲线

Fig.3 Frequency domain spectrum curves & fitting curves of samples

火山口形和准纳米孔柱形样品呈低通滤波特性,前者截止频率 3.1 THz,振幅衰减 55 dB,后者截止频率 6 THz,振幅衰减 40 dB。多孔形样品呈现级联的带通特性,最大通带截止频率 3.3 THz,振幅衰减了 40 dB。三种样品都有特定频率的吸收峰,例如在 3.3 THz 和 7 THz,但是不同样品吸收峰的位置各异。准纳米柱形样品的吸收峰数目明显少于火山口形样品和多孔形样品。

3 讨论

实验中探测太赫兹波频率为 0.2~10 THz,波长范围为 30 μm ~1.5 mm。p 型单晶硅表面腐蚀出的三种微结构是纳米/微米尺度的复合体系微结构,结构几何尺寸在百纳米和微米量级,是探测太赫兹波长的十分之一至千分之一。因此,掺杂 p 型硅的载流子浓度是影响太赫兹波透射强度的主要因素,所以基底材料完全吸收太赫兹波。但是,多孔硅表面复合体系的孔洞结构和准纳米柱结构等微结构影响并调制了硅片的太赫兹透射特性,表现在两个方面:时域上影响了太赫兹波的透射强度,产生不同时间延迟;频域上影响了样品的透射频率。

图 2 显示,多孔形样品随机分布的孔洞结构最为密集,太赫兹波透射幅度的衰减最少,透射延迟时间最长。透射强度的提高可以理解为:多孔结构具有硅片厚度减薄效应,减少了样品材料对太赫兹波的吸收。太赫兹波透射时间的延长可以理解为:多孔结构增加了太赫兹波在样品中反射和折射的光程,造成了透射时间的延长。

图 3 样品的太赫兹透射频谱图表明,微结构的排布状况与几何参数对透射频率产生了影响,微结构的随机性造成了太赫兹波吸收频率的平均化。准纳米孔柱形样品的准周期纳米孔柱结构调制了太赫兹波的透射频率,减少了吸收峰数目,截至频率从其他样品的 3.1 THz 展宽到 6 THz,增强了通带内透射强度,通带内拟合曲线衰减 -50 dB,高于火山口形样品的 -66 dB 和多孔形的 -59 dB。另外,样品纳米尺度微结构限制了载流子的自由运动,影响了载流子对太赫兹波的吸收,增强了样品太赫兹透射强度^[12-13]。硅片表面钝化离子形成的化学键是影响太赫兹波吸收的另一因素。样品采用的钝化 Fe⁺离子在硅片表面形成 Si-Fe 键,在水热反应中会生成 Si-O 键,这些键分布的不同也影响了各个样品的太赫兹波透射特性。

频域方面,纳米/微米结构的周期性提高了硅片对太赫兹透射频率的选择性,在频域显示为吸收峰数目的减少和特定频带透射强度的增加。因此,随机和准周期分布的纳米/微米复合体系表面微结构,以及硅片表面化学键的不同共同影响了 p 型单晶硅的太赫兹波段透射幅度和频率。

4 结 论

利用水热腐蚀法在 p 型单晶硅表面制备出不同的纳米/微米复合体系微结构多孔硅薄膜,这些微结构薄膜影响了 p 型单晶硅片在 0.2~10 THz 波段的太赫兹波透射强度和透射频率。纳米/微米孔洞结构薄膜的形貌、结构分布的周期性和结构尺寸共同影响了硅片太赫兹波透射强度、透射时间的延迟、透过频带以及吸收频率。微结构的调制特点是:孔洞微结构腐蚀深度的增加、纳米结构的增多加强了硅片减薄效应,增强了太赫兹波透射强度,但是延长了透射时间;微米尺度微结构周期性的提高减少了吸收峰的数目,展宽通频带宽,提高了通带透射强度。实验结果显示:p 型硅基材料表面的纳米尺度微结构影响了载流子运动,有助于提高样品特定波段太赫兹波的透射率。纳米/微米复合微结构构造的 p 型单晶硅可以成为潜在的宽频段集成太赫兹调制材料和探测材料。

参考文献:

- [1] Noriaki Horiuchi. Terahertz technology: Endless applications [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(3): 140-140.
- [2] Liu Shenggang, Zhong Renbin. Recent development of terahertz science and technology and It's applications [J]. *Journal of University of Electronic Science and Technology of China*, 2009, 38(3): 481-486. (in Chinese)
刘盛纲, 钟任斌. 太赫兹科学技术及其应用的新发展 [J]. *电子科技大学学报*, 2009, 38(3): 481-486.
- [3] Yao Jianquan. Introduction of THz-wave and its applications [J]. *Journal of Chongqing University of Posts and Telecommunications (Natural Science)*, 2010, 22(6): 703-707. (in Chinese)
姚建铨. 太赫兹技术及其应用 [J]. *重庆邮电大学学报(自然科学版)*, 2010, 22(6): 703-707.
- [4] Su Jianpo, Ma Fengying, Yu Zhenfang, et al. Theoretical design of terahertz-wave parametric oscillator based on LiNbO₃ crystal [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(3): 482-486. (in Chinese)
苏建坡, 马凤英, 余振芳, 等. LiNbO₃ 晶体的太赫兹参量振荡器设计 [J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(3): 482-486.
- [5] Kawano Y, Ishibashi K. On-chip near-field terahertz detection based on a two-dimensional electron gas [J]. *Physica E*, 2010, 42: 1188-1191.
- [6] Lu Yimin, Wang Jiachun, Shi Jiaming, et al. Application of THz technology for detection in soot and wind-blown sand [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(3): 487-490. (in Chinese)
陆益敏, 汪家春, 时家明, 等. 太赫兹技术在烟尘与风沙探测中的应用 [J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(3): 487-490.
- [7] Wang Jianbo, Chen Xinyi, Chen Guibo, et al. Characterization of terahertz metamaterials based on hexagonal split-ring resonators [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(3): 622-625. (in Chinese)
江剑波, 陈新邑, 陈桂波, 等. 六边形开口谐振器的太赫兹特性 [J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(3): 622-625.
- [8] Sizov F. THz radiation sensors [J]. *Opto-Electronics Review*, 2010, 18(1): 10-36.
- [9] Balakrishnan J, Fischer B M, Abbott D. Low noise spinning wheel technique for THz material parameter extraction [J]. *Optics Communications*, 2010, 283: 2301-2307.
- [10] Perera A G U, Ariyawansa G, Jayaweera P V V, et al. Semiconductor terahertz detectors and absorption enhancement using plasmons [J]. *Microelectronics Journal*, 2008: 601-606.
- [11] Tian Yan, Wang Yang, Zhao Guozhong. Study on the optical properties of silicon in THz frequency band [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2006, 16(2): 51-54. (in Chinese)
田艳, 王洋, 赵国忠. 太赫兹频段硅的光学特性研究 [J]. *现代科学仪器*, 2006, 16(2): 51-54.
- [12] Li Jianrui, Li Jiushen. Research on the dielectric properties of silicon in terahertz wave [J]. *Journal of China Jiliang University*, 2008, 19(1): 71-72, 81. (in Chinese)
李建蕊, 李九生. 硅材料的太赫兹波频域特性分析 [J]. *中国计量学院学报*, 2008, 19(1): 71-72, 81.
- [13] Howard M, Branz, Vernon E, et al. Nanostructured black silicon and the optical reflectance of graded-density surfaces [J]. *Applied Physical Letters*, 2009, 94(23): 231121.
- [14] Xu Haijun, Fu Xiaonan, Li Xinjian, et al. Investigations on the structural and optical properties of silicon nanoporous pillar array [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(5): 2352-2357. (in Chinese)
许海军, 富笑男, 孙新瑞, 等. 硅纳米孔柱阵列的结构和光学特性研究 [J]. *物理学报*, 2005, 54(5): 2352-2357.