

硅纳米孔柱阵列的结构和光学特性研究*

许海军 富笑男 孙新瑞 李新建†

(郑州大学物理系, 材料物理教育部重点实验室, 郑州 450052)

(2004 年 8 月 20 日收到, 2004 年 9 月 20 日收到修改稿)

采用水热腐蚀技术在单晶硅衬底上制备出一种新的硅微米/纳米结构复合体系——硅纳米孔柱阵列(Si-NPA), 并对其表面形貌、结构及光学特性进行研究. Si-NPA 的结构复合性体现为在微米和纳米两个尺度上形成了三个分明的结构层次, 即微米尺度的硅柱阵列结构、硅柱上的纳米多孔结构以及组成孔壁的硅纳米晶粒. 积分光反射谱和荧光光谱测试表明, Si-NPA 具有良好的光吸收和光致发光特性. 依据 Si-NPA 积分反射谱的实验数据, 采用 Kramers-Kronig 变换关系计算得到了 Si-NPA 的复折射率和复介电函数、吸收系数等光学常数, 并由此讨论了 Si-NPA 相对于单晶硅的光学特性发生显著变化的原因. 最后, 通过分析 Si-NPA 的光吸收系数与入射光子能量之间的关系, 揭示出 Si-NPA 具有直接带隙半导体的电子结构特征, 而且理论计算得到的 Si-NPA 的带隙能与其光致发光谱的峰位能很好符合.

关键词: 硅纳米孔柱阵列, 光学特性, 电子结构, 水热腐蚀

PACC: 7820D, 6820, 7125W

1. 引言

十年来, 多孔硅(porous silicon, PS) 因其在光电技术领域潜在的应用前景引起了人们很大关注, 其制备技术、形貌和结构特征、物理特性及相关应用都得到了较为深入的研究^[1-4]. 但是, 用电化学阳极氧化法制备的 PS 所具有的整体海绵状结构以及在制备过程中由于硅片表面电流分布、孔的合并等造成的结构不均匀性, 给 PS 的应用带来了困难. 如将 PS 用作湿度和气体传感材料时, PS 的整体海绵结构不利于水分子或气体分子的快速吸附、脱附及传输^[2,3]. 因此, 如何获得一种规则、具有明显结构层次的硅纳米体系, 对于研究其内在的物理规律以及探索其可能的实际应用, 都具有重要的价值. 本文采用水热技术, 制备出了一种新的硅微米/纳米结构复合体系, 即硅纳米孔柱阵列(silicon nanoporous pillar array, Si-NPA), 并对其形貌、结构特征和积分光反射、光致发光特性进行了测定. 在此基础上利用 Si-NPA 积分反射谱的实验数据, 运用 Kramers-Kronig

变换关系计算了 Si-NPA 的复折射率、复介电函数和吸收系数等光学常数, 并据此计算分析了 Si-NPA 的电子结构特征.

2. 实验过程

Si-NPA 通过水热腐蚀(111)取向的、电阻率为 0.015Ωcm 的 p 型单晶片制备. 水热釜体积填充度约为 88%, 腐蚀液由 HF 酸和 $F_6(NO_3)_3$ 的水溶液按一定比例混合组成. 腐蚀后样品先后用合适温度的去离子水和无水酒精分别冲洗后, 室温下置于空气中自然晾干.

对样品表面形貌和结构的表征通过扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)完成. 样品的光致发光(PL)谱由日本 Hitachi 公司生产的 UV/NIR-3010 型荧光光度计测出. 样品的积分光反射谱则通过日本 Shimadzu 公司生产的、带有积分球的 UV-3150 型分光光度计测得, 测试的波长范围为 240—2400 nm.

* 国家自然科学基金(批准号:19904011)资助的课题.

† E-mail: lixj@zzu.edu.cn

3. 结果与讨论

3.1. Si-NPA 的表面形貌与结构

图 1 给出了 Si-NPA 典型的表面形貌和结构照片. 在将样品倾斜 45° 情况下, 从 SEM 照片上可以清晰观察到 Si-NPA 表面规则的阵列结构, 如图 1(a) 所示. 该阵列由大量均匀排列的、彼此很好分离的硅柱组成, 硅柱的尺寸在微米量级, 柱高约 $3\mu\text{m}$. 为进一步得到每个硅柱上存在的精细结构, 将硅柱层小心地从 Si-NPA 样品表面解理下来, 并用 TEM 进行观察. 图 1(b) 是由此获得的一个完整硅柱的 TEM 图像. 可以看出, 组成 Si-NPA 阵列结构的硅柱上布满了纳米尺寸的孔. 更为细致的 TEM 图像表明, 这些纳米孔孔径的统计平均尺寸为 40nm . 图 1(c) 是上述

纳米孔孔壁的 HRTEM 图像, 该结果表明, 孔壁由大量的硅纳米晶粒组成, 粒径的统计平均值为 4nm . 综合上述实验及测试结果, Si-NPA 的形貌和结构特征可以归纳如下: (1) Si-NPA 属于典型的微米/纳米结构复合体系, 其结构复合性体现在微米和纳米两个尺度上形成了三个分明的结构层次. (2) 在微米尺度上, Si-NPA 由大量均匀的、彼此很好分离的、微米尺寸的硅柱组成, 所有的硅柱垂直于样品表面均匀排列并形成阵列结构. (3) 在纳米尺度上, 阵列中的每个硅柱均呈现多孔状, 平均孔径为 40nm 的纳米孔构成了材料的多孔结构; 而孔壁则由平均粒径为 4nm 的硅纳米晶粒组成, 这些硅纳米颗粒是 Si-NPA 的最基础的结构. 就此而言, Si-NPA 除了具有规则的阵列特征, 还具有传统 PS 的结构特征.

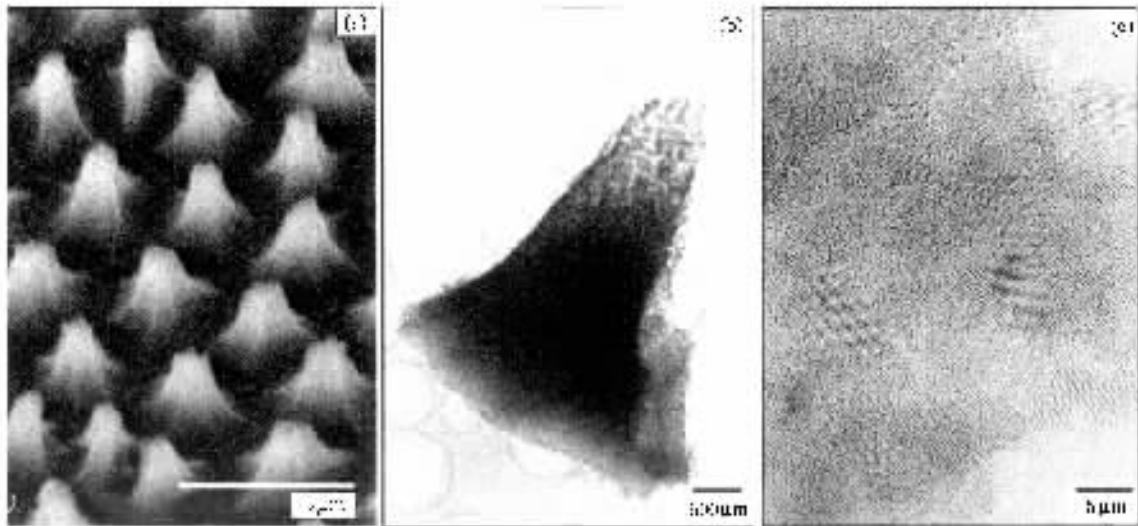


图 1 Si-NPA 的表面形貌与结构 (a) 硅柱阵列的 SEM 像 (样品倾斜 45°) (b) 一个完整硅柱的 TEM 像 (c) 孔壁的 HRTEM 像

3.2. Si-NPA 的光学特性

3.2.1. Si-NPA 的反射特性

Si-NPA 的上述结构特征预示着它应当具有很好的光吸收特性. 为了验证这一点, 我们对 Si-NPA 的积分光反射谱进行了测量, 并以 sc-Si 的结果作为对比. 图 2 给出了 Si-NPA、sc-Si 在 $240\text{—}2400\text{nm}$ 波长范围内的积分反射谱. 很明显, 相对于 sc-Si, Si-NPA 的积分反射率在整个测试波段都大大降低. 在两个具有较高反射率的典型波段, 即 300nm 附近的紫外光区域和 1800nm 附近的近红外区域, 样品的积分反射率从 sc-Si 的大于 70% 、 45% 降低为 Si-NPA 的小于 4% 、 8% . 就所测量的整个紫外—可见—近红外

波段来讲, Si-NPA 显示出广谱的高吸收率特性, 其平均积分反射率小于 4% . 而在太阳能电池研究领域所关注的 $400\text{—}1000\text{nm}$ 波段范围内, Si-NPA 的平均积分反射率更是小于 2% , 远低于目前 sc-Si 太阳能电池工艺中通过复杂的绒面技术和减反射膜技术所能够达到的 5% 的积分反射率^[5,6]. 因此, 单就光吸收效率而言, Si-NPA 有望成为提高太阳能电池光电转化效率的一种新的硅结构, 同时它还具有制备工艺简单、成本低廉、结构可适度调控的优点.

从光学的角度讲, 造成 Si-NPA 光反射率降低的原因可能来自于以下两个方面: 一是 Si-NPA 表面层次结构的形成导致了材料与光吸收特性有关的光学常数的变化. 一个显著的例子是 Si-NPA 的折射率相

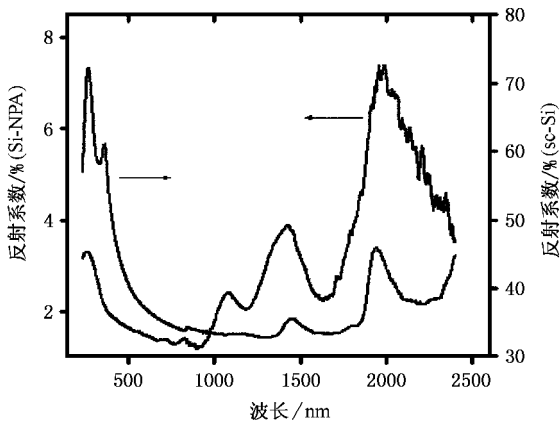


图2 在240—2400nm波段范围的紫外—可见—近红外积分反射谱 (a) Si-NPA (b) sc-Si

对于 sc-Si 明显降低(参看本文 3.2.2 节的计算结果)进而导致吸收系数的增加并最终导致了反射率的降低.二是 Si-NPA 微米尺度的阵列结构和纳米尺度的多孔结构,都会在物理空间上客观地造成入射光束的多次反射,这将极大地增加入射光束被吸收的可能性,从而导致材料反射率的降低.需要特别提及的现象是,与 sc-Si 的积分光反射曲线的强弱走势相反, Si-NPA 整体上在短波段区域的积分光反射率相对长波段区域更低.如前所述, Si-NPA 中组成孔壁的硅纳米晶粒的统计平均尺寸为 4nm,由此引起的量子限域效应将导致带隙的加宽,电子从价带激发到导带所需要的光子能量蓝移,从而增强对短波长光的吸收.

3.2.2. Si-NPA 的光学常数及电子结构

光学常数是描述光与物质相互作用的重要物理量.薄膜材料的光学常数如复折射率、复介电函数以及吸收系数等则是薄膜器件设计中所必须关注的重要因素.对于光吸收材料的光学常数测定,常常采用椭圆偏谱仪直接测量或利用 Hadly 方程通过计算机反演寻优模拟等方法得到^[7-9].事实上,每一对宏观光学常数,如有效折射率的实部 n (折射率)和虚部 K (消光系数),有效介电常数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 ,以及振幅反射系数 r 与相位函数 ϕ 等,它们彼此之间都存在一定的内在联系.抛开具体的微观物理模型,仅仅从这些宏观物理量的基本性质出发,运用数学方法就可以推导出它们之间的函数关系和内在联系.这就是通常所说的 Kramers-Kronig 色散关系.运用这一变换关系,就可以从相对简单的光反射测量出发,计算出所有的光学常数,并进而给出材料的电

子结构特征分析.

介电函数 $\epsilon(\omega)$ 描述材料处于电磁场中时的极化现象,它常常把声子和电子跃迁等的量子力学过程反映在可以测量的宏观光学特性上.对于具有光吸收特性的 Si-NPA 材料,其介电函数是一个复变张量函数

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) - i\epsilon_2(\omega), \quad (1)$$

其实部和虚部可分别表示为

$$\epsilon_1(\omega) = n^2(\omega) - K^2(\omega), \quad (2)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2n(\omega)K(\omega), \quad (3)$$

$\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ 是描述材料光学性质的两个物理参数,其中 $\epsilon_1(\omega)$ 反映材料对传播于其中的光的阻尼作用的大小, $\epsilon_2(\omega)$ 描述材料对入射光子的吸收能力,它们可以通过有效折射率 $N(\omega) = n(\omega) - iK(\omega)$ 的实部 $n(\omega)$ 和虚部 $K(\omega)$ 由(2)(3)式计算获得.

在通过实验测得 Si-NPA 的相应反射谱后,其 $n(\omega)$ 和 $K(\omega)$ 可以通过 Kramers-Kronig 变换关系计算得到.图 3(a)给出了如此计算出的 Si-NPA 的 $n(\omega)$ 以及作为对比的 sc-Si 的 $n(\omega)$.从计算结果可以看出, Si-NPA 的折射率与 sc-Si 相比有很大的降低.根据吸收系数与折射率之间的关系,这正好解释了 3.2.1 节中给出的 Si-NPA 与 sc-Si 之间积分反射率的数值存在显著差别的原因.

将计算出的 $n(\omega)$ 和 $K(\omega)$ 代入(2)(3)式,可以得到 Si-NPA 的有效介电函数的实部 ϵ_1 和虚部 ϵ_2 ,其中虚部 ϵ_2 的色散关系如图 3(b)所示. Si-NPA 的 ϵ_2 与文献报道的用电化学腐蚀法制备出的 PS 的结果无论数值还是峰形都有很大不同^[10,11],其原因可能是 Si-NPA 与传统的 PS 样品微观结构上存在的差异以及由此而导致的两者电子结构特征的变化.而与 sc-Si 相比, Si-NPA 的 ϵ_2 值降低了大约两个数量级,同时伴随着峰形的变化和峰位的移动.从图 3(b)给出的计算结果可以明显看到,在单晶硅的 $\epsilon_2(\omega)$ 谱中,存在两个明显的、较锐的峰,其峰位分别位于 3.4eV 和 4.6eV.按照对 sc-Si 已有的实验和理论计算结果^[12,13], sc-Si 的能带在 3.4eV 处存在复杂的能量简并现象, $L'_{25} \rightarrow L_{15}$ 附近 100 方向的鞍点跃迁和 $\Gamma'_{25} \rightarrow \Gamma_{15}$ 跃迁都对 $\epsilon_2(\omega)$ 的该峰位有贡献;而布里渊区中沿 100 方向的 $X_4 \rightarrow X_1$ 和 110 方向的 $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ 的价带—导带竖直跃迁,则直接导致了 4.6eV 处的 $\epsilon_2(\omega)$ 峰的出现.此外, sc-Si 的 $X_4 \rightarrow X_1$

跃迁和 $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ 跃迁能量正好简并, 由此产生的很高的联合态密度使得 4.6eV 处的峰位强度比 3.4eV 处的峰位强度要高出一倍多. 在根据光反射数据计算得到的 Si-NPA 的 $\epsilon_2(\omega)$ 谱图中, sc-Si 的 $\epsilon_2(\omega)$ 谱中明显的双峰特征消失, 取而代之的是一个宽化的、峰位位于 4.05eV 的单峰, 而在峰的高能端有一个明显的小肩. 通过对该峰进行高斯函数解谱拟合, 发现它主要由峰位分别位于 4.05eV 和 5.0eV 的两个峰叠加而成, 如图 3(b) 中的虚线所示. 进一步的分析表明, 这两个峰相应地与 sc-Si 的 $\epsilon_2(\omega)$ 中位于 3.4eV、4.6eV 的两个峰有着相同的物理起源, 但它们相对于后两者分别发生了 0.65eV、0.4eV 的蓝移. 按照量子限域模型, 硅纳米颗粒尺寸的减小将导致其带隙的增加, 并将影响材料的能带结构特征^[1,11,14-16]. 基于此, 组成 Si-NPA 孔壁的硅纳米颗粒引起 Si-NPA 的带隙相对于 sc-Si 有所加宽, 将导致 sc-Si 的 $\epsilon_2(\omega)$ 谱中对位于 3.4eV 和 4.6eV 的峰有贡献的、分别沿布里渊区 ΓL 方向的价带到第一导带

和沿 ΓX 方向的价带到第一、二导带交点处的能量差增大, 结果使得 Si-NPA 的 $\epsilon_2(\omega)$ 中相应的峰位相对 sc-Si 发生蓝移. 而比较 sc-Si 和 Si-NPA 的 $\epsilon_2(\omega)$ 谱可知, 处于较低能量值 3.4eV 的峰位约移动了 0.65eV, 而高于处于较高能量 4.6eV 的峰位则移动了 0.4eV, 前者的移动量明显大于后者. 上述结果说明, 在 Si-NPA 形成后, 能带布里渊区中沿 ΓL 方向上的价带到第一导带的带隙展宽值要大于沿 ΓX 方向从价带到第一和第二导带交点处的能隙展宽值, 这正好与 Sanders 等利用紧束缚模型计算出的关于 sc-Si 和纳米晶硅的相关理论结果相一致^[17,18]. 此外, $\epsilon_2(\omega)$ 谱中 Si-NPA 相比 sc-Si 峰强明显降低且加宽的原因, 也可以从量子限域效应得到解释. 已有的理论研究结果表明, 硅纳米晶粒中载流子的量子限域效应将直接导致布里渊区中 Γ 点处联合态密度的降低和电子跃迁概率的减小, 在 $\epsilon_2(\omega)$ 谱中表现为峰强的明显降低^[13].

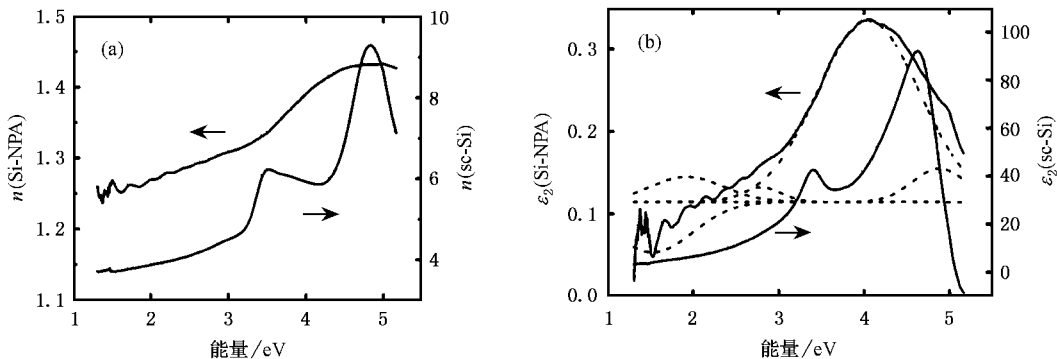


图3 根据 Kramers-Kronig 变换关系计算得出的 Si-NPA、sc-Si 的光学常数 (a) 复折射率的虚部 $n''(\omega)$ (b) 介电函数的虚部 $\epsilon_2(\omega)$ ((b) 图中虚线是对 Si-NPA 的 $\epsilon_2(\omega)$ 实验曲线进行高斯函数解谱拟合得到的结果)

材料光吸收特性通常用其光吸收系数 α 进行表述. Si-NPA 的吸收系数 α 可由其复介电函数的虚部计算得到, 即

$$\alpha = 4\pi K/\lambda = 2\pi\epsilon_2/n\lambda, \quad (4)$$

式中 λ 为入射光波长. 根据 Tauc's 法则, 半导体材料在吸收边附近的吸收系数与光子能量呈现下述依赖关系^[19,20]:

$$\alpha h\nu \propto K(h\nu - E_g)^m. \quad (5)$$

式中 K 为常数, $h\nu$ 和 E_g 分别为入射光能量和相应半导体材料的带隙能量. 指数 m 可取 1/2 或 2, 具体决定于 k 矢量空间中电子跃迁的类型. 对于直接带隙半导体的光吸收过程, 光跃迁不但要满足能量守

恒, 而且要满足动量守恒. (5) 式具体演变为 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 呈线性关系, 即 $m = 1/2$, 所得到的拟和直线与能量轴的截距代表材料的能隙 E_g . 而对于间接带隙半导体的吸收边, (5) 式具体演变为 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 近似呈线性关系, 即 $m = 2$, 所得到的拟和直线与能量轴的截距近似代表材料的能隙 E_g .

根据上述理论对 Si-NPA 的光学常数的计算结果进行分析, 发现其 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 呈现出两段很好的线性关系, 如图 4 所示. 对这两段实验数据进行线性拟合所得到的直线在能量轴上的截距分别为 2.01eV (图 4 中插图) 和 3.06eV, 在能带结构上对应于价带到导带的带隙能量. 根据 Tauc's 法则, 这一

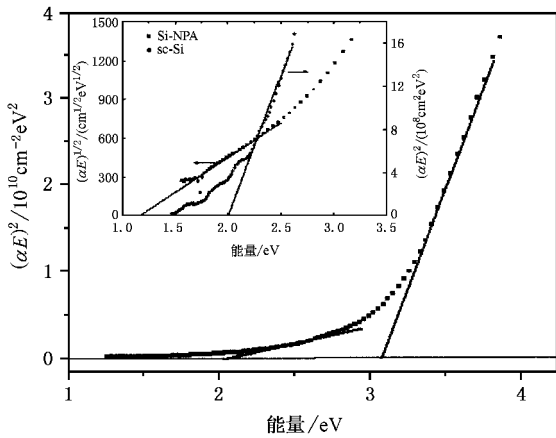


图4 计算得到的 Si-NPA 样品的吸收边附近 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量的关系图, 呈现两个线性区域(插图为 sc-Si 的吸收边附近 $(\alpha h\nu)^2$ 与光子能量的关系图和 Si-NPA 的在低能区域的线性关系放大图)

结果表明了 Si-NPA 具备直接带隙半导体的电子结构特征, 而直接带隙半导体中激发的载流子具有较高的辐射复合跃迁效率, 应该可以通过对其进行 PL 谱测试得到实验上的验证. 图 5 给出了实验测得的 Si-NPA 的 PL 谱, 这里可以看到两个发光峰, 其峰位分别位于 640nm(1.94eV)和 420nm(2.95eV), 与计算所得到的 Si-NPA 带隙能量 2.01eV, 3.06eV 在量值上能够很好符合. 此外, 在图 4 插图中给出了 sc-Si 的 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 相应计算及拟和结果, 结果发现二者呈很好的线性关系, 再次验证了 sc-Si 具有间接带隙半导体的电子结构特征. 该拟合直线在能量轴上的截距约为 1.17eV, 与 sc-Si 通常界定的带隙能量

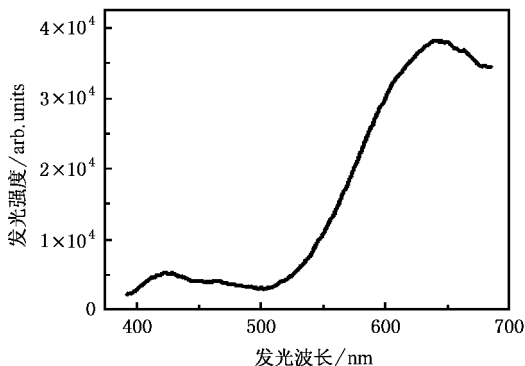


图5 Si-NPA 样品的室温光致发光谱, 激发光波长为 360nm

$E_g = 1.12\text{eV}$ 基本一致. 综合上述计算和实验结果可以得到以下结论: Si-NPA 的电子结构特征在一定程度上已由 sc-Si 的间接带隙半导体转变为直接带隙半导体, 或称之为假直接带隙半导体; 与此同时, 在 sc-Si 转变为 Si-NPA 后, sc-Si 原来准连续的导带发生劈裂而成为两个明显分离的子导带, 导带的第一个子带底、第二个子带底到价带顶的能量差分别为 2.01eV, 3.06eV. 导带劈裂的概念来自于针对硅纳米晶体电子结构的理论计算结果, 在这里得到了直接的验证和支持^[21-22].

4. 结 论

采用水热腐蚀技术在 sc-Si 衬底上制备出了大面积均匀的硅纳米孔柱阵列(Si-NPA)并对其表面形貌和结构进行了系统研究. 结果发现, Si-NPA 是一种典型的微米/纳米结构复合体系, 其结构的复合性表现为形成了分明的层次结构: (1) 微米尺寸的硅柱垂直于表面形成的规则阵列结构; (2) 密集分布于硅柱上的纳米孔、组成孔壁的硅纳米颗粒形成的纳米结构. 光学特性测试表明, Si-NPA 具有很好的广谱光吸收特性和光致发光特性. 依据对 Si-NPA 的积分光反射谱测试数据, 运用 Kramers-Kronig 变换关系计算了 Si-NPA 的复折射率、复介电函数、吸收系数等光学常数, 并对其进行了理论分析. 通过研究 Si-NPA 在吸收边附近的吸收系数与入射光子能量之间的关系, 发现 $(\alpha h\nu)^2$ 与 $h\nu$ 在两段区域内呈现很好的线性关系, 表明 Si-NPA 在一定程度上具有直接带隙半导体的电子结构特征, 由此确定的两个能隙 E_g 值 2.01eV 和 3.06eV 被归因于硅纳米颗粒中载流子的量子限域效应所引起的带隙展宽和导带分裂现象. 这一实验结果不仅直接验证了针对硅纳米颗粒电子结构特征已有的理论计算结果, 而且被 Si-NPA 的 PL 谱中所观察到的峰位分别位于 1.94eV 和 2.95eV 处的双发光峰所证实. 可以相信, Si-NPA 独特的微米/纳米结构复合特性和光学特性将有可能使其在以其为衬底实现纳米组装和制备新型功能薄膜、光吸收和太阳能电池绒面材料、发光器件、传感器等方面得到应用.

- [1] Canham L T 1990 *Appl. Phys. Lett.* **57** 1066
- [2] Bisi O , Stefano Ossicini and Pavesi L 2000 *Surf. Sci. Rep.* **38** 1
- [3] Bettotti P *et al* 2002 *J. Phys. :Condens. Matter* **14** 8253
- [4] Diesinger H , Bsiesy A and Herino R 2001 *J. Appl. Phys.* **89** 221
- [5] Martin-Palma R J *et al* 2001 *Opt. Eng.* **17** 75
- [6] Guerrero-Lemus R , Hernandez-Rodriguez C , Ben-hander F and Martinez-Duart J M 2002 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **72** 495
- [7] Kang T D , Hosun Lee , Park S J , Jang J and Soonil Lee 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2467
- [8] Wang Y , Gu D H and Gan F X 2000 *Opt. Commun.* **183** 445
- [9] Zhang C X *et al* 2000 *Phys. B* **293** 16
- [10] Koshida N , Koyama H , Suda Y , Yamamoto Y , Araki M , Saito T , Sato K , Sata N and Shin S 1993 *Appl. Phys. Lett.* **63** 2774
- [11] de Filippo F *et al* 2001 *Appl. Phys. A* **73** 737
- [12] Touri H and Cabarrocas P R 2002 *Phys. Rev. B* **65** 155330
- [13] Jellison G E , Jr. , Chisholm M F and Gorbatkin S M 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 3348
- [14] de Filippo F *et al* 2002 *Opt. Laser Eng.* **37** 611
- [15] Losurdo M , Giangregorio M M , Capezzuto P , Bruno G , Cerqueira M F , Alves E and Stepihova M 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2993
- [16] Fu X N , Li X J , Jia Y , Yao Q K , Zeng F G , Chen Q W and Zhang Y H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1180 [in Chinese] 富笑男、李新建、贾瑜、姚乾凯、曾凡光、陈乾旺、张裕恒 2000 *物理学报* **49** 1180]
- [17] Sanders G D and Chang Y C 1992- II *Phys. Rev. B* **45** 9202
- [18] Guzman D , Corona U and Cruz M 2003 *J. Lumin.* **102-103** 487
- [19] Shouvi K D and Narasimhan K L 1000 *Phys. Rev. B* **60** 8246
- [20] Chen Q , Zhang Y and Qian Y T 2001 *J. Phys. :Condens. Matter* **13** 5377
- [21] Buda F , Kohanoff J and Parrinello M 1992 *Phys. Rev. Lett.* **69** 127
- [22] Li X J and Zhang Y H 2000 *Phys. Rev. B* **61** 12605

Investigations on the structural and optical properties of silicon nanoporous pillar array^{*}

Xu Hai-Jun Fu Xiao-Nan Sun Xin-Rui Li Xin-Jian[†]

(Department of Physics and Key Laboratory of Material Physics of the Ministry of Education of China , Zhengzhou University , Zhengzhou 450052 , China)

(Received 20 August 2004 ; revised manuscript received 20 September 2004)

Abstract

A novel silicon-based micron/nanometer structural composite system , silicon nanoporous pillar array(Si-NPA) , was prepared on the substrate of single-crystal silicon (sc-Si) wafers by a hydrothermal etching method ; and the studies on its morphological structural and optical properties were carried out. Structural experiments disclose that Si-NPA could be well described by triple hierarchical structures : the array composed of micron-sized silicon pillars , the nanopores densely distributing on each pillar , and the silicon nanocrystallites constructing the walls of nanopores. Optical measurements prove that Si-NPA has good performances on light absorption and photoluminescence(PL). Based on the experimental data of the integral reflectance spectrum , the structural and optical parameters such as complex refractive index , complex dielectric constant and absorption coefficient of Si-NPA are calculated by adopting Kramers-Kronig transformation ; based on which , the origin of the notable difference between the optical properties of Si-NPA and sc-Si is discussed. Through analyzing the function relation between the absorption coefficient of Si-NPA and the photon energy of incident light , the characteristic of the electronic structure of Si-NPA is proved to be that of a direct-band-gap semiconductor , and the calculated bandgaps agree well with the PL peak energies given by experiments.

Keywords : silicon nanoporous pillar array , optical property , electronic structure , hydrothermal etching

PACC : 7820D , 6820 , 7125W

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 19904011).

[†] E-mail : lixj@zzu.edu.cn