

光声谱研究多孔碳化硅的能带特性^{*}

李宜德¹⁾ 杜英磊¹⁾ 李纪焕²⁾ 吴柏枚³⁾

¹⁾ 中国科学技术大学天文与应用物理系, 合肥 230026)

²⁾ 国立公州大学化学系, 韩国, 公州)

³⁾ 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

(2002 年 7 月 30 日收到 2002 年 9 月 9 日收到修改稿)

报道了用 UV 光照射和不用 UV 光照射条件下形成的 p 型 α -PSC 以及原始 SiC 的光声光谱(PAS). 从光声 Rosen-
waig-Gersho 理论出发, 计算出多孔 SiC 的吸收系数与能量的关系, 得到多孔 SiC 的能隙低于原始 SiC 的能隙, 并深入
分析了能隙的变化原因, 同时, 对吸收边附近的吸收情况进行了讨论.

关键词: 光声光谱, 多孔碳化硅, 能隙

PACC: 7820H, 8160C

1. 引 言

半导体材料的多孔化研究在最近几年引起了人们的浓厚兴趣. 比如, 在拓宽硅带隙的诸多方法中, 将铈掺入氢化非晶硅、将铈掺入纳米晶硅, 还有多孔硅(PS)^[1], 掺铈硅多孔化后的光致发光特性也有研究^[2]. 从观察到可见的光致发光和光电子设备上的应用来看, PS 相对于硅的更高的发光效率引起了人们的关注^[3]. 1993 年, 有人用类似于 PS 的制备方法制备了多孔碳化硅^[4,5](porous silicon carbide, PSC), SiC 在低温下有蓝光区的发光, 但发光效率非常低, PSC 能在它的量子效率上有所增加. SiC 的宽禁带、相对于温度变化的稳定性以及多孔化后量子效率的提高使得 PSC 成为在高温、高压、高辐射条件下工作的电子设备和通信设备的候选. 而吸收光谱和反射光谱是研究半导体能带结构及其有关性质的最基本、最普遍的光学方法之一. 可对于 PSC 来说, 直接测量吸收光谱有较大困难, 而反射光谱又太弱, 光声光谱技术特别适用于不透明材料的研究, 可以得到半导体材料许多有价值的信息, 如能带结构、吸收系数等^[6-9]. PSC 的表面层与基质层连为一体, 没有界限, 其光学吸收长度和“层厚”多处于同一量级状态, 这给光声光谱的研究提出了一个新的课题.

本文报道了用 UV 光照射(PA)和不用 UV 光照

射(DCM)条件下形成的 p 型 α -PSC 的光声谱, 结合光声 Rosenwaig-Gersho 理论(RG 理论), 计算出多孔 SiC 的吸收系数与光波能量的关系. 结果表明, 电化学腐蚀制备的 PSC 相对原始 SiC(O-SiC)的吸收边红移, 而 PA 条件下相对 DCM 条件下制备的 PSC 吸收边又向低能方向移动; 在低于带隙能区, 以 3.04 eV 为分界点, PA 条件下相对 DCM 条件下制备的 PSC 在低能端吸收明显增强, 而在高能端正好相反, 但多孔化前后峰位基本不变, 并对结果进行了讨论.

2. 样品制备

本实验所采用的原始 p 型 α -SiC 由 Elwetr-schmelzwerk Kempten 公司提供, 其主要晶型为 4H, 6H 和 15R, 比电阻范围在 $(0.1-1) \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, 原始晶片被切割成 $8\text{cm} \times 8\text{cm}$ 和 $8\text{cm} \times 6\text{cm}$ 的小片, 表面经过精细的抛光处理, 样品制备类似于 Shor 等人^[4]所报道的方法. HF 酸溶液的配比为 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:1:2$. 我们分别在 DCM 和 PA 条件下制备了两组 PSC 样品, 腐蚀电流为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$, 时间为 30min, UV 光用 150W 的氙灯带一个 220—400nm 的带通滤片来实现, 照射样品表面的光强约为 $15\text{mW}/\text{cm}^2$.

制备好的样品用 AFM 进行了分析, 表明 p 型 α -PSC 的表面结构与制备条件有很大关系, 在 AFM 测

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10174070)资助的课题.

量分析面积相同的情况下 ,DCM 条件下制备的平均粗糙度大于在 PA 条件下制备的 p 型 α -PSC 的平均粗糙度近 1—2 倍 ,典型的 PSC 颗粒平均尺寸为 30—50nm ,其平均高度约为 20—30nm.

3. 实验结果与讨论

3.1. 能 隙

实验中所用的光源为 1000W 高压氙灯(oriel model 6269) ,单色仪的分辨率为 8nm ,由单色仪输出的光束经机械斩波器调制后被聚集到光声池内的样品上 ,斩波器的频率为 52Hz ;来自光声池的声信号经一前置放大器(SRS model 550)和一锁相放大器(SRS model 510)放大 ;用一计算机(IBM - PC/AT)进行数据的采集和分析 .样品的光声信号与同温下的碳黑进行归一化 .测得的光声光谱(PAS)如图 1 所示 .

固体光声理论由 Rosencwaig 和 Gersho 提出^[10] .它系统地论述了凝聚态物质中光声效应的产生机理 .强度调制的光照射到位于密封的光声腔内的试样表面 ,试样吸收光能而形成的热能 ,一部分在试样内部扩散 ,另一部分则传到与它相接触的气体中 ,使试样- 气体界面上的气体层交变加热 ,其结果便在光声腔内激发出相应的声信号而被传声筒检测到 .

根据 RG 理论^[11] ,在一级近似下 ,将光声信号的一般表达式与其饱和值相除 ,得归一化后的光声信号理论表达式

$$q_n = \sqrt{2}R \left\{ \frac{(R-1)^2 + R^2}{4R^4 + 1} \left(1 + e^{-x} - 2e^{-\frac{x}{2}} \cos \frac{L}{2} \right) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

其中 $R = \alpha/2a$; $x = L(2R+1)$; $L = 2al$; a 为热扩散系数 ; α 为光学吸收系数 ; l 为样品厚度 .本实验样品 PSC(PA) ,PSC(DCM) 和 O-SiC 厚 l 分别为 200nm ,200nm 和 0.5mm ; $a = 29.034\text{cm}^{-1}$.由(1)式所得 q_n 与 R 变化关系曲线如图 2 所示 ,这实际上已经给出了光声信号随吸收系数的变化关系 .

应用实验得到的光声信号的归一化值代入(1)式 ,进一步计算得到样品的吸收谱如图 3(图中 10^3 表示那组计算值的 10^3 倍)所示 .由于 SiC 属间接禁带半导体 ,其 α 与 $h\nu$ 的依赖关系为

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{2}} = A(h\nu - E_g) \quad (h\nu \geq E_g). \quad (2)$$

E_g 由图 4 曲线的线性部分拟合后与 $h\nu$ 轴的截距求

得 ,如表 1 所示 .

表 1

样品	多孔碳化硅(PA)	多孔碳化硅(DCM)	原始碳化硅
能隙/eV	3.35	3.70	3.82

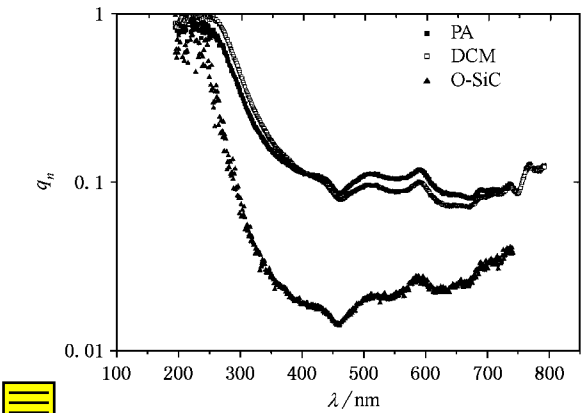


图 1 实验测得的样品归一化的光声光谱

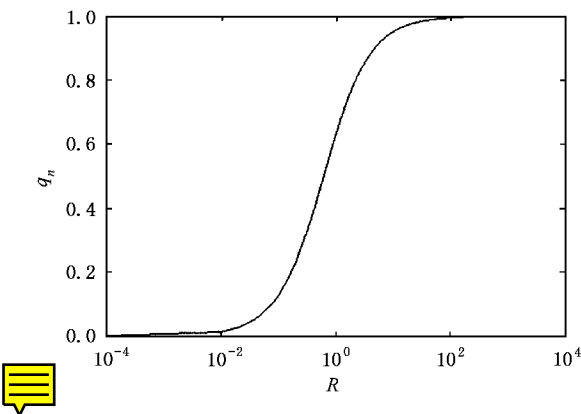


图 2 归一化的光声信号 q_n 作为 R 的函数曲线(依方程(1) , $l = 0.5\text{mm}$)

由图 3 可以看出 (a)SiC 多孔化后 ,吸收系数明显增大 ,高出原始 SiC 约 3 个数量级 ,这与文献 [14 ,15]光致发光结果非常一致 (b)SiC 多孔化后 ,吸收边红移 ,这与 Si 多孔化后 ,吸收边蓝移有很大不同 ,后者属量子尺寸效应 ,而前者不能用量子尺寸效应来解释 (c)PA 条件下相对 DCM 条件下制备的 PSC 吸收边又向低能方向移动 .

由于 p 型 α -PSC 的结构与制备条件有很大关系 ,结合我们用 AFM 对样品的分析 ,PSC 颗粒尺寸大多在几十 nm 以上到 μm 的范围 ,而 PS 则在 nm 的量级 ,Hassen 等^[12]人对 PSC 的观察认为 ,PSC 的表面呈现三种结构 :多孔、球形纳米结构、微结构和岛状

结构,因此,我们认为,原始 SiC 多孔化后,表面和内部产生了大量缺陷态,同时造成了一些悬挂键,改变了载流子的有效质量,继而改变了能带结构,使导带明显增宽,能隙变窄;PA 条件下制备的相对 DCM 条件下制备的 PSC 在使颗粒变小的同时,使得处于缺陷态的载流子浓度增加,吸收边红移,这点可从带隙下吸收看出,在低于带隙能区,有三个明显的峰位,反映 PA 相对于 DCM 条件下制备的 PSC 吸收略强,而颗粒变小并未形成所谓的“量子限制效应”^[13].

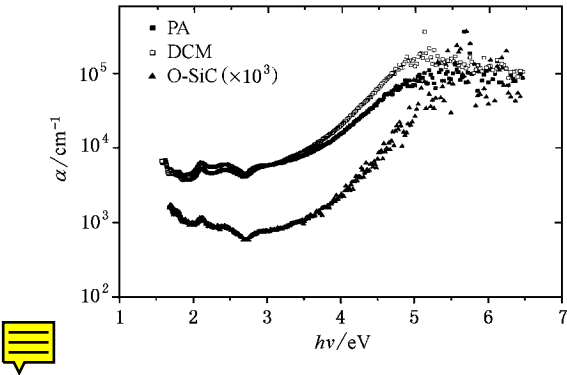


图 3 样品的吸收谱

3.2. 带隙下的吸收

为了进一步研究其能带结构,我们仔细分析近吸收边的吸收谱,发现 1)在吸收边附近低于能隙区至少有三个明显的吸收峰,分别位于 2.10eV, 2.45eV, 2.85eV,且多孔化后峰位基本没有移动,但峰值大大增强;2)PA 相对于 DCM 条件下形成的 PSC 以 3.04eV 为分界点,在低能区吸收略强,而在高能区正好相反.这与我们早先同一组样品所做的光致发光结果基本一致^[15],不同的是多孔化前后这几个位置均有吸收峰,且吸收区与发光区的分界点有所不同,吸收区的分界点光波能量高,这很可能是由于光致发光同无辐射跃迁有关.由此,我们认为,这种低于带隙能吸收属价态与缺陷深能级间吸收,电化学腐蚀使缺陷态载流子浓度增加,吸收明显增

强,但缺陷态能级位置基本没变.

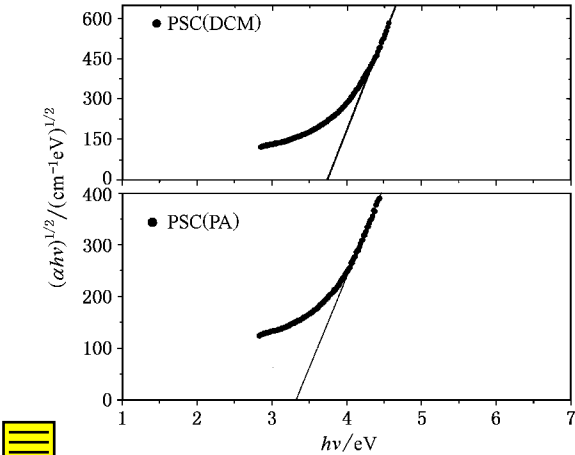


图 4 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 作为光子能量 $h\nu$ 的函数

4. 结 论

1. 报道了用光声光谱研究 PSC 的吸收谱,观察到 PA 和 DCM 条件下形成的 p 型 α -PSC 及原始 SiC 吸收边的变化,电化学腐蚀使 SiC 吸收边红移,而 PA 相对于 DCM 条件下 PSC 吸收边又向低能方向移动,两者均与缺陷态有关,并未形成“量子限制效应”.
2. 分析了带隙下的吸收情况,表明电化学腐蚀使缺陷态密度明显增大,从而导致吸收有两个数量级以上增强.
3. 光声光谱对多孔材料能带特性进行定量研究,得到多孔材料的吸收系数与入射光能量的关系,表明光声光谱可以用于多孔不透明材料的光学性能的测试并有非常广泛的应用前景.

本工作得到韩国科技政策研究所(STEPI)的经费的部分资助(No.780-073),在此表示深切的谢意.韩国公州大学化学系李太浩参加了样品制备和测试,KAIST 化学系李相益和柳万馨博士在光声光谱测量上提供了帮助,在此表示感谢.

[1] Xiao Z S , Xu F , Zhang T H *et al.* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 164 [in Chinese] 肖克松、徐 飞、张通和等 2001 物理学报 **50** 164]

[2] Gu L L , Xiong Z H , Chen G *et al.* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 383 [in Chinese] 顾岚岚、熊祖洪、陈 刚等 2000 物理学报 **49** 383]

[3] Collins R T , Fauchet P M and Tischler M A 1997 *Physics Today* 24 January

[4] Shor J S , Osgood R M and Kurtz A D 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2836

[5] Takahiro Matsumoto , Jun Takahashi , Teruyuki Tamaki , Toshiro Futagi , Hidenori Minura and Yoshihiko Kanemitsu 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 226

[6] Rosencwaig A and Gersho A 1976 *J. Appl. Phys.* **47** 94

[7] Rosencwaig A 1978 *J. Appl. Phys.* **49** 2905

[8] Wu G F , Ma G Y *et al* 1992 *Phys. Lett. A* **166** 433

[9] Yamasaki S , Okushi H , Matsuda A , Oheda H , Hata N and Tanaka K 1981 *Japan J. Appl. Phys.* **20** L665

[10] Rosencwaig A and Gersho A 1975 *Science* **190** 556

[11] El-Akkad F and Farhan A R 1995 *J. Phys. D :Appl. Phys.* **28** 1958

[12] Hassen F ,Ghaieth R M , Maarsf H and Madar R 2001 *Materials Science and Engineering C* **15** 113

[13] Shor J S , Bemis L , Kurtz A D , Grimberg I ,Weiss B Z , Macmillian M F and Choyke W J 1994 *J. Appl. Phys.* **76** 4045

[14] Ki-Huan Lee ,Ying-Lei Du and Tae-Ho Lee 2000 *Bull. Korean Chem. Soc.* **21** 769

[15] Du Y L , Lee K H , Wu B M and Jin Y Y 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 1747 (in Chinese)[杜英磊、李纪焕、吴柏枚、金英猷 1998 物理学报 **47** 1747]

Photoacoustic determination of the energy band characteristics for porous silicon carbides^{*}

Li Yi-De¹⁾ Du Ying-Lei¹⁾ Lee Ki-Huan²⁾ Wu Bai-Mei³⁾

¹⁾(Department of Astronomy and Applied Physics ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 ,China)

²⁾(Department of Chemistry ,Kongju National University , Kongju , Korea)

³⁾(Department of Physics ,University of Science and Technology of China ,Hefei 230026 , China)

(Received 30 July 2002 ; revised manuscript received 9 September 2002)

Abstract

The photoacoustic spectra from p-type α -porous silicon carbides prepared under UV photo-assisted process and under dark-current condition have been measured ,the original silicon carbides were also measured. Combined with Rosencwaig-Gersho theory , the photoacoustic spectra are turned into the absorption spectra. It is found that the energy band gaps of the porous silicon carbide were lower than that of the original silicon carbide , and the causes were analyzed in detail. The absorptions near the absorption edge were studied as well.

Keywords : photoacoustic spectra , porous silicon carbide , energy band gap
PACC : 7820H , 8160C

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10174070).