

## 应用于中红外波段的阵列化 多孔硅一维光子晶体的制备

苗凤娟<sup>1,2</sup>, 陶佰睿<sup>1,2</sup>, 褚君浩<sup>2</sup>

(1. 齐齐哈尔大学 通信与电子工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006;

2. 中国科学院上海技术物理研究所 红外物理国家重点实验室, 上海 200083)

**摘要:**首先通过光刻工艺制作了阵列化岛状硅衬底,然后利用交替变淡阳极腐蚀电流,通过合理地控制制备参数,适当的热氧化条件,成功地制备了禁带中心位于 $5\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ 、 $7\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 的阵列化多孔氧化硅一维光子晶体.随后在其表面淀积一层低应力的 $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,通过原子力显微镜(AFM)和傅里叶红外反射谱(FTIR)测试证明,沉积 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 后该结构仍然具有良好的平整度和较高的反射特性.该阵列结构不但具有较好的隔热和高反射特性,而且岛状的阵列结构可使其与其他器件互联变得简单易行,必将为制备多功能、一体化器件提供有利条件.

**关键词:**阳极氧化;阵列化一维光子晶体;快速热氧化;傅里叶红外反射谱(FTIR)

**中图分类号:**TP212.9 **文献标识码:**A

## Fabrication of arrays of one-dimensional porous silicon photonic crystal

MIAO Feng-Juan<sup>1,2</sup>, TAO Bai-Rui<sup>1,2</sup>, CHU Jun-Hao<sup>2</sup>

(1. College of Communications and Electronics Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China;

2. National Laboratory for Infrared Physics, Shanghai Institute of Technical Physics,  
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200083, China)

**Abstract:** With the aid of photolithography, arrays of one-dimensional porous silicon photonic crystals with the middle infrared mid-gap ( $\lambda = 5, 6, 7, 10\ \mu\text{m}$ ) were fabricated successfully by the combination of microelectronic technique and the electrochemical etching method. For practical use, the roughness of the surface was improved by depositing a  $\text{Si}_3\text{N}_4$  thin film with  $5000\ \text{\AA}$ . Then their optical and roughness properties were characterized by FTIR and AFM, respectively. As a result of the synergetic effects rendered by heat isolation and high reflection properties, the array of the one-dimensional porous silicon photonic crystal exhibits feasibility as the substrate for pyroelectric infrared sensor.

**Key words:** anodic oxidation; one dimension photonic crystal array; heat isolation substrate; FTIR

**PACS:** 85.25-j

### 引言

自 Yablonovitch<sup>[1]</sup> 和 John<sup>[2]</sup> 提出光子晶体这一全新观念后,光子晶体的制备方法及其独特特性的研究一直受到各国科学工作者的广泛关注.这种新结构是由不同介电常数层的周期性排列而构成的,其最大特点在于结构内部存在光子频率带隙,也就是说频率落

在该带隙之内的电磁波无法通过该光子晶体,因此这种结构对于某一特定波段的光传播有有限制作用.

受多孔硅制备方法的启发,人们想到了可以采用电化学阳极氧化的方法来构建多孔硅一维光子晶体<sup>[3-5]</sup>,在制备的过程中通过控制高低腐蚀电流密度周期性交替变化,而使得在一个方向上腐蚀出的孔度也呈周期性变化.这种光子晶体的优势在于它是以硅

收稿日期:2011-08-17,修回日期:2012-02-26

Received date: 2011-08-17, revised date: 2012-02-26

基金项目:黑龙江省自然科学基金(F201008, QC2011C092);齐齐哈尔大学青年教师科研启动支持计划项目(2010k-Z02, 2011k-Z01);黑龙江省普通高等学校青年学术骨干支持计划项目(1251C067, 1252C067)

Foundation items: Supported by Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (F201008 and QC2011C092), Program for Young Teachers Scientific Research in Qiqihar University (2010k-Z02 and 2011k-Z01), and Excellent Young Scholars of Higher University of Heilongjiang Province (1251C067, 1252C067)

作者简介(Biography): 苗凤娟(1982-),女,黑龙江克山县人,博士,副教授,主要从事 MEMS 传感器、微纳材料与器件研究. E-mail: miaofengjuan@163.com.

材料为核心材料,可集成化.如若将这种结构在适当的条件下进行热氧化处理,那么就得到了多孔氧化硅一维光子晶体结构.众所周知,多孔氧化硅本身是一种较好的隔热材料,而光子晶体又可以反射特定波段的光,那么如果将该多孔氧化硅一维光子晶体的“光子带隙”设计在所需的热释电传感器的信号波段范围内,以多孔氧化硅一维光子晶体来替代传统热释电传感器的衬底,必将会大大提高探测器的灵敏度<sup>[6]</sup>.特别是如若制备出阵列化的多孔硅一维光子晶体结构来作为热释电传感器的衬底,对器件间的互联又会有很大帮助.本文本着采用多孔氧化硅一维光子晶体来构建热释电红外传感器的衬底目的,研究了不同中心波段的阵列化多孔硅一维光子晶体的制备方法及其氧化对于中心波段的影响,为更好、更准确地制备特定波段需求的热释电传感器提供了有利的前提.

## 1. 实验过程

采用  $\langle 100 \rangle$  晶向掺硼 ( $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ ) 的 4 英寸硅片,首先按照标准的清洗程序进行彻底的清洗,然后采用低压气相沉积 (LPCVD) 技术沉积一层  $\text{Si}_3\text{N}_4$  掩膜层,接下来采用正胶工艺光刻出规则分布的阵列化结构,通过反应离子刻蚀过程得到硅窗口,然后在硅窗口中通过电化学刻蚀技术进一步制作光子晶体结构.此时采用的电解液为酒精与氢氟酸 (40%) 1:1 (体积比) 的混合溶液,采用程控电化学腐蚀制备多孔硅多层膜结构.刻蚀电流密度为  $J_{\text{低}} = 10 \text{ mA}/\text{cm}^2$  和  $J_{\text{高}} = 70 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,并按周期性脉冲循环方式进行刻蚀,刻蚀结束后将上述制备的一维光子晶体在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1.013 \text{ kPa}$  下快速热氧化 20 min (氧气流量为  $0.6 \text{ l}/\text{min}$ )<sup>[7]</sup>.为了更好地应用于器件的制作之中去,随后采用增强型反应离子化学气相沉积 (PECVD) 的方法,淀积了一层低应力的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  用以改善其表面平整性<sup>[8]</sup>,并对该样品的光学反射特性进行 FTIR 测试.

为了更准确地制备出处于不同禁带中心的光子晶体,采用 MATLAB 软件对传输矩阵模型进行计算机模拟<sup>[9]</sup>,找出适当的设计参数<sup>[10-11]</sup>,从而设计出了光子禁带中心位于红外波段的阵列化多孔硅一维光子晶体,通过对阳极氧化时间的调节,成功地制备了光子禁带中心位于  $5, 6, 7, 10 \mu\text{m}$  的阵列化光子晶体.

## 2 讨论与分析

### 2.1 一维阵列化多孔硅光子晶体的形貌

阵列化多孔硅一维光子晶体的微观结构 SEM 图见图 1.由图 1(a)可以清楚地看到,这种阵列化的多

孔硅一维光子晶体是由硅衬底上很多规则的有序分布的岛状单元构成.为了对单个岛状单元的内部显微结构进行更深刻地认识,对其中任意一个岛状单元内部进行了截面 SEM 测试.从图 1(b)可以明显地看出,腐蚀后每层都呈柱状有规则方向分布,并且高低孔度层明显的区分排列,也就是说采用电化学腐蚀方法可以使没有被氮化硅覆盖的岛状区域内部形成光子晶体结构.

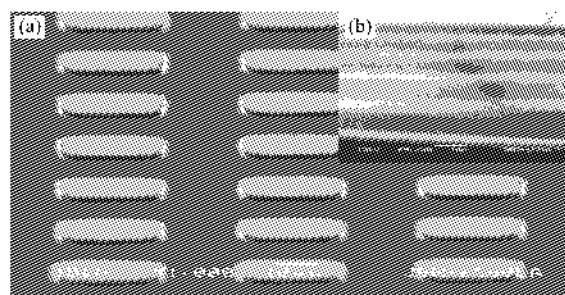


图 1 阵列化多孔硅一维光子晶体的微观结构 SEM 图 (a) 表面, (b) 截面

Fig.1 SEM images of the photonic crystal islands (a) plane view, and (b) cross-sectional

### 2.2 $5 \mu\text{m}, 6 \mu\text{m}, 7 \mu\text{m}$ 阵列化一维光子晶体氧化前后的 FTIR

禁带中心位于  $5, 6, 7 \mu\text{m}$  的阵列化一维光子晶体氧化前后的 FTIR 图,见图 2.由图 2(a)可以看到,禁带中心位于  $5 \mu\text{m}$  阵列化一维光子晶体氧化后光子禁带中心发生蓝移 (光子禁带中心向短波长移动),同时禁带宽度变窄  $4 \mu\text{m}$  左右.如图 2(b)所示,对于禁带中心位于  $6 \mu\text{m}$  的阵列化一维光子晶体氧化前后也出现了禁带中心蓝移和禁带变窄的现象.为了避免制备过程中力学性能随着禁带中心波长移动时出现多层膜坍塌现象,在制作禁带中心位于  $7 \mu\text{m}$  的阵列化一维光子晶体时减少了制备周期数,从图 2(c)看出,尽管周期数变小,在氧化前后仍旧可以看见禁带中心在  $7 \mu\text{m}$  附近的全反射区域.同时禁带中心蓝移和禁带变窄现象更明显.

禁带中心位于  $5, 6, 7 \mu\text{m}$  的阵列化一维光子晶体氧化前后光子禁带中心均发生了蓝移现象,这种现象出现的原因主要是由于所选用的快速热退火过程及其参数设置使阵列化多孔硅光子晶体的多层膜结构中高孔度层被完全氧化,低孔度层被部分氧化,从而形成了高低孔度层之间折射率的明显对比.所形成的这种二氧化硅的折射率要小于未被氧化时硅的折射率.

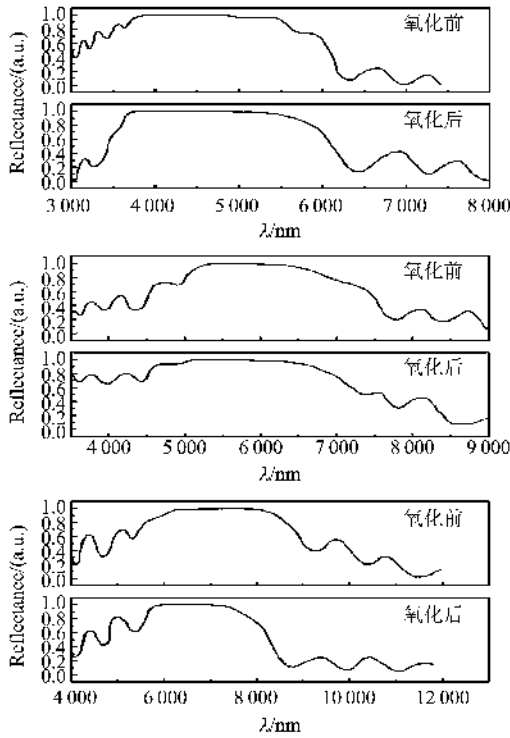


图2 禁带中心在5、6、7 μm阵列化多孔硅一维光子晶体 FTIR 图  
 Fig. 2 Optical reflectance spectra of photonic crystal islands at the band gap of 5 μm, 6 μm and 7 μm before and after oxidation

2.3 10 μm 阵列化一维光子晶体氧化前后的 FTIR

由于热释电传感器应用于室温,因此人体波段对应的 10 μm 波长尤为关键,制备禁带中心位于 10 μm 的阵列化一维光子晶体更有实际应用价值. 进一步调整阳极氧化时间制备参数,在制备禁带中心位于 10 μm 的阵列化多孔硅一维光子晶体时发现,如果仍然制备 10 个周期的话,在制备的过程中,阵列化多孔硅一维光子晶体多层膜结构发生坍塌现象,说明力学性能随着禁带中心向长波方向移动时,刻蚀厚度也会随之增加,从而导致多层膜应力释放而最终碎裂. 为了解决这一问题,选择适当减少多层膜的制备周期数,同时考虑到氧化前后会出现禁带蓝移现象,借助 Matlab 软件将氧化前禁带中心适当往长波方向设计移动. 图 3 所示为禁带中心在 10 μm 4 周期阵列化多孔硅一维光子晶体的 FTIR 图,从图 3 可以发现,尽管周期数变小,但是氧化前后仍旧可以清晰地看见禁带中心在 10 μm 附近的 FTIR 反射谱. 同时发现在氧化后,一维光子晶体禁带中心位于 10 μm,与预期的相同.

2.4 氮化硅淀积与表面平整度改善

为了给下一步器件的制作做好准备,利用

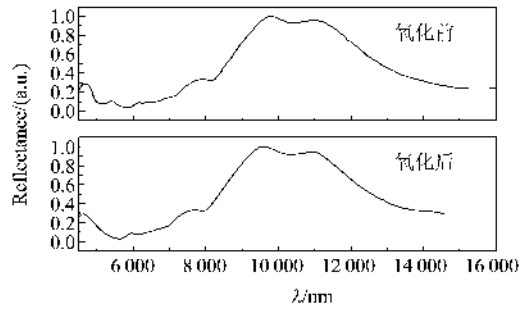


图3 禁带中心在 10 μm 阵列化多孔硅一维光子晶体 FTIR 图  
 Fig. 3 Optical reflectance spectra of photonic crystal islands at the band gap of 10 μm before and after oxidation

PECVD 对上述样品表面沉积了一层低应力 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,以改善表面平整性,淀积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 前后阵列化多孔硅一维光子晶体 FTIR 图见图 4. 选取中心波段位于 10 μm 的样品作为研究对象,由图 4 可见,淀积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 前后,带带隙没有发生明显的变化.

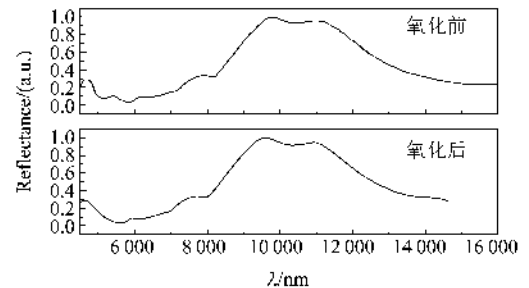


图4 淀积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 前后阵列化多孔硅一维光子晶体 FT-IR 图  
 Fig. 4 Optical reflectance spectra of photonic crystal islands before and after deposition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

利用原子力显微镜 (AFM) 来测量淀积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后的表面平整度,通过计算后得出,淀积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后一维光子晶体的粗糙度均方差约为 7.886 nm,这对制备热释电传感器是可行的.

3 结论

采用传统的微电子加工工艺与电化学阳极氧化方法,成功地制备了禁带中心位于 5、6、7、10 μm 的阵列化多孔硅一维光子晶体结构,同时在制备的过程中发现了氧化前后 FTIR 的差别,为更好地构建中红外波段热释电传感器提供了有利的前提. 研究中还发现,在该阵列化多孔硅一维光子晶体上淀积 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后,

(下转第 329 页)

- on multilayer thin-film structures with planar material gratings [J]. *IEEE Trans On MTT*, 1997, **45**(3): 428 - 435.
- [11] Pendry J B, Bell P M. Transfer matrix techniques for electromagnetic waves; Photonic band gap materials [C], 1996, 315; 203 - 228.
- [12] GAO Ben-Qing. *Finite difference time domain method* [M]. Beijing: National Defence Industry Press (高木庆. 时域有限差分法. 北京:国防工业出版社), 1995.
- [13] Chan C T, Yu Q I, Ho K M. Order-N spectral method for electromagnetic waves [J]. *Phys Rev B*, 1995, **51**(23): 16635 - 16642.
- [14] Sakodak K, Kawai N, Ito T, et al. Photonic bands of metallic systems. I. Principle of calculation and accuracy [J]. *Physical review B*, 2001, **64**(4): 045116.
- [15] Gadot F, De L A, Lourtioz J M, et al. High-transmission defect modes in two-dimensional metallic photonic crystals [J]. *Journal of applied physics*, 1999, **85**(12): 8499 - 8501.
- [16] Temcikuran B, Bayindir M, Ozbay E, et al. Quasimetallic silicon micromachined photonic crystals [J]. *Applied Physics Letters*, 2001, **78**(3): 264 - 266.
- [17] YANG Guang-Jie, KONG Fan-Min, MEI Liang-Mo. Band gaps of photonic crystal composed of metallic cylinders [J]. *Acta Photonica Sinica*(杨光杰, 孔凡敏, 梅良模. 金属光子晶体禁带研究. 光子学报), 2007, **36**(010): 1821 - 1823.
- [18] YAN Bin-Ying, CHEN He-Ming. Band gap properties and defect characteristic of metallic photonic crystal in the Terahertz region [J]. *Optics & Optoelectronic Technology* (闫斌英, 陈鹤鸣. THz 波段金属光子晶体的带隙及缺陷特性分析. 光学与光电技术), 2009, **7**(3): 37 - 40.
- [19] Born M, Wolf E. *Principles of optics* [M]. Pergamon Press, 1975.
- [20] Tada T, Pohorčič V V, Kanayama T. Channel waveguides fabricated in 2D photonic crystals of Si nanopillars [J]. *Microelectronic Engineering*, 2002, **63**(1-3): 259 - 265.
- [21] YANG Bo, LIANG Jing-Qiu, LIANG Zhong-Zhu, et al. Study on the band gaps of 2-D metallic photonic crystals [J]. *Laser & Infrared*(杨波, 梁静秋, 梁中翥, 等. 二维金属型光子晶体带隙研究. 激光与红外), 2011, **41**(3): 314 - 318.
- [22] GE De-Biao, YAN Yu-Bo. *Finite difference time domain method for electromagnetic waves* [M]. 2nd ed. Xi'an: Xidian University Press (葛德彪, 闫玉波. 电磁波时域有限差分方法.) 第二版. 西安电子科技大学出版社, 2005; 45 - 113.
- [23] Kady I E, Sigalas M M, Biswas R, et al. Metallic photonic crystals at optical wavelengths [J]. *Phys Rev B*, 2000, **62**(23): 15299 - 15302.

\*\*\*\*\*

(上接第 313 页)

可以大大改善其表面平整度而不改变其光学性能, 所以这种阵列化的多孔硅光子晶体结构应用于高性能红外热释电传感器件的制备中是可行的.

## REFERENCES

- [1] Yablonovitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(20): 2059 - 2062.
- [2] John S. Following the initial disclosure of the photonic band gap concept [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**: 2486 - 2489.
- [3] Iysenko V, Perichon S, Remaki B, et al. Thermal isolation in microsystems with porous silicon [J]. *Sensors Actuators A; Physical*, 2002, **99**(1-2): 13 - 24.
- [4] Kochergin V, Foell H. Novel optical elements made from porous Si [J]. *Mater. Sci. Engin. B* 2006, **52**(4-6): 93 - 140.
- [5] Huanca D R, Ramirez-Fernandez F J, Salcedo W J. Porous silicon optical cavity structure applied to high sensitivity organic solvent sensor [J]. *Microelectron. Journal*, 2008, **39**(3-4): 499 - 506.
- [6] Chang C C, Tang C S. An integrated pyroelectric infrared sensor with a PZT thin film [J]. *Sensors Actuators A*, 1998, **65**(2): 171 - 174.
- [7] Zhang J, Xu S H, Yang S Q, et al. A stable porous silicon dielectric reflector with a photonic band gap centred at 10  $\mu\text{m}$  [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2008, **25**(4): 1317 - 1320.
- [8] Chan S, Fauchet P M. Tunable, narrow, and directional luminescence from porous silicon light emitting devices [J]. *Appl. Phys., Lett.*, 1999, **75**(2): 274 - 276.
- [9] Lugo J E, López H A, Chan S, et al. Porous silicon multilayer structures; a photonic band gap analysis [J]. *J. Appl. Phys.*, 2002, **91**(8): 4966 - 4972.
- [10] Wang Z J, Zhang J, Xu S H, et al. 1D partially oxidized porous silicon photonic crystal reflector for mid-infrared application [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, **40**(15): 4482 - 4484.
- [11] Qian M, Bao X Q, Wang L W, et al. Structural tailoring of multilayer porous silicon for photonic crystal application [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, **292**(2): 347 - 350.