

氧化多孔硅/聚合物复合膜的折射率*

贾振红 涂楚轶

(新疆大学信息科学与工程学院, 乌鲁木齐 830046)

摘 要 用 Bruggeman 模型理论, 分析了氧化多孔硅/聚合物复合膜的等效折射率与多孔硅孔隙率、氧化度和嵌入率的关系. 实验研究了嵌入 PMMA 材料的氧化多孔硅/聚合物膜的等效折射率. 证实了在多孔硅中嵌入聚合物可使薄膜的光学参量保持稳定.

关键词 氧化多孔硅; 聚合物; 复合膜; 折射率

中图分类号 TN304.12; O433

文献标识码 A

0 引言

近年来人们在多孔硅应用于光电子集成器件方面开展了大量的研究工作, 除了实现光发射二极管、光探测器和光调制器一体的光电集成器件外^[1], 还利用多孔硅的折射率与孔隙率的关系, 通过控制孔隙率来调制折射率, 制备出了多孔硅光波导器件^[2]. 由于多孔硅光子器件在器件效率和稳定性等方面仍面临许多问题, 人们目前在提高多孔硅器件质量方面进行了大量的研究. 考虑到通过电化学腐蚀制备出的多孔硅裸露在空气中会逐渐氧化, 因而造成波导器件的不稳定(特别是高孔隙率的多孔硅), 人们又制备出了氧化的多孔硅光波导, 不但使器件的稳定性得到了改善, 而且还使工作波长延伸到了可见光区, 并降低了传输损耗^[3,4]. 另外在多孔硅或氧化多孔硅中嵌入其它光学材料, 如偶氮化合物染料分散红(DR1)^[5,6], 同裸多孔硅相比, 可使多孔硅/DR1 复合膜三阶非线性光学效应明显的得到了增强^[7]. 这对于开发新型的光子器件具有重要的意义. 由于控制折射率是制备光子器件的关键, 所以研究多孔硅或氧化多孔硅嵌入其它光学材料后的折射率显得尤为重要. 对于多孔硅折射率与孔隙率的关系, 已有多个理论分析模型, 如 Bruggeman 模型^[8]、Looyenga 模型^[9]、Maxwell Garnett 模型^[10]和圆柱空腔模型^[11]等, 但还没有关于在多孔硅特别是氧化多孔硅中嵌入其它光学材料后等效折射率的研究报道. 本文用 Bruggeman 模型理论, 研究了氧化多孔硅/聚合物复合膜的等效折射率. 实验研究了嵌入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料的氧化多孔硅/聚合物膜的等效折射率. 分析了嵌入聚合物的多孔硅薄膜的化学稳定情况.

1 理论分析

研究结果表明, Bruggeman 有效介质模型适用于低电阻率单晶硅制备出的多孔硅^[12]. 本文将以此模型进行理论分析. 假设在多孔硅内孔壁上的氧化发生在整个膜厚区, 形成的氧化物折射率为 SiO₂ 的折射率^[4]. 由于硅原子与氧分子键合后的体积是硅体积的 2.27 倍^[4], 因而氧化使得多孔硅孔隙率减小. 设多孔硅氧化前硅壁的体积因子为 f (体积百分比), 其中 x (氧化度) 部分氧化后由 Si 转变成 SiO₂, 占据的体积为 $2.27x$. 这样氧化多孔硅中三种组分的体积因子分别为: Si 是 $f-x$, SiO₂ 为 $2.27x$, 孔隙率 $\rho = 1 - f - 1.27x$. 根据 Bruggeman 理论^[7], 假设氧化多孔硅为光学各向同性介质, 可由三组分的有效介质模型描述

$$(f-x)F + 2.27xH + \rho K = 0 \quad (1)$$

其中

$$F = \frac{n_{\text{Si}}^2 - n_1^2}{n_{\text{Si}}^2 + 2n_1^2}, H = \frac{n_{\text{SiO}_2}^2 - n_1^2}{n_{\text{SiO}_2}^2 + 2n_1^2}, K = \frac{1 - n_1^2}{1 + 2n_1^2}$$

n_{Si} 、 n_{SiO_2} 分别为单晶硅和二氧化硅折射率; n_1 为氧化多孔硅的有效折射率.

设质量为 m_0 的硅片, 由电化学腐蚀后在单晶硅基底上形成多孔硅膜, 质量为 m_1 . 若多孔硅部分的体积为 V , 单晶硅基底部分的质量为 m_3 , 可得到以下关系

$$m_1 = fVC_{\text{Si}} + m_3 \quad (2)$$

式中 C_{Si} 为硅的密度 (2.3 g/cm^3).

多孔硅通过氧化后形成氧化多孔硅, 质量为 m_2 . 则有

$$m_2 = (f-x)VC_{\text{Si}} + 2.27xVC_{\text{SiO}_2} + m_3 \quad (3)$$

式中 C_{SiO_2} 为二氧化硅的密度 (2.2 g/cm^3).

最后分别清除掉氧化多孔硅和剩余的多孔硅层, 得到的硅片质量为 m_3 . 根据式(2)和式(3)可分别求出孔隙率 ρ 和氧化度 x

$$\rho = 1 - f = \frac{m_0 - m_1}{m_0 - m_3} \quad (4)$$

*国家自然科学基金(60267001)、中国科学院“西部之光”和新疆优秀青年学者奖励计划(XJEDU2004E02)资助项目
Tel: 0991-8582828 Email: jzhh@xju.edu.cn
收稿日期: 2005-05-07

$$x = \frac{1}{2.27C_{\text{SiO}_2}/C_{\text{Si}} - 1} \frac{m_2 - m_1}{m_0 - m_3} = 0.854 \frac{m_2 - m_1}{m_0 - m_3} \quad (5)$$

氧化多孔硅嵌入聚合物后,共包含了四种组分:硅、硅的氧化物、聚合物和孔隙.设嵌入的聚合物的体积因子为 γ (体积百分比),氧化多孔硅/聚合物复合膜的有效折射率为 n ,则 Bruggeman 方程可表示成

$$(f-x)F + 2.27xH + \gamma G + (1-f-1.27x-\gamma)K = 0 \quad (6)$$

$$\text{式中 } G = \frac{n_p^2 - n^2}{n_p^2 + 2n^2}$$

n_p 为聚合物的折射率.由式(6)求出

$$\gamma = \frac{(f-x)F + 2.27xH + (1-f-1.27x)K}{K-G} \quad (7)$$

图 1 给出了在不同的孔隙率情况下,当氧化度为 $x=10\%$ 时,根据式(7)计算出的嵌入聚合物的体积因子 γ 与多孔硅薄膜有效折射率的关系曲线.计算中所用的硅、二氧化硅和聚合物(PMMA)在 633 nm 处的折射率分别为 3.87、1.46 和 1.49.

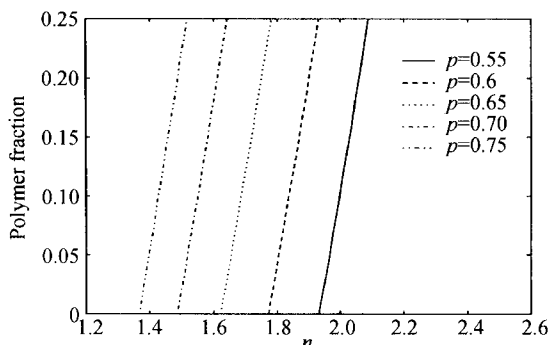


图 1 在不同的孔隙率情况下,当氧化度为 $x=10\%$ 时,嵌入聚合物的体积因子与多孔硅薄膜有效折射率的关系
Fig. 1 Calculated dependence of polymer fraction on effective refractive index of PS for the films with various initial porosity for oxidation degree being 0.1

图 2 给出了对于初始孔隙率为 70% 时的多孔硅,在不同的氧化度情况下,嵌入的聚合物的体积因子 γ 与多孔硅薄膜有效折射率的理论计算曲线.由

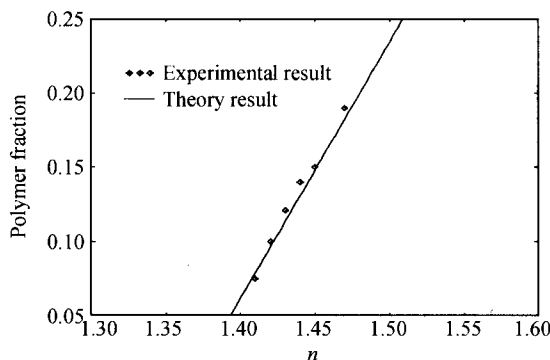


图 2 初始孔隙率为 70% 时的多孔硅,在不同的氧化度情况下,聚合物的体积因子与多孔硅薄膜有效折射率的关系
Fig. 2 Calculated dependence of polymer fraction on effective refractive index of PS for the films for various oxidation degree x with 0.7 initial porosity

图 2 可知,随着氧化程度的增加,多孔硅的有效折射率将减小.图中右边的实线,对应多孔硅还未氧化($x=0$);而最左边的虚线表示孔硅已完全氧化($x=30\%$).

嵌入的聚合物的体积因子可由实验来测定

$$\gamma = \Delta m / CSh \quad (8)$$

式中 Δm 为嵌入到多孔硅中的聚合物质量, C 是聚合物的密度, S 和 h 分别是多孔硅膜的面积和厚度.

根据式(6),可由实验测定的多孔硅初始孔隙率($\rho_m=1-f$)、氧化度 x 和嵌入聚合物的体积因子 γ 来确定氧化多孔硅的有效折射率.

2 实验与结果分析

将电阻率为 $(0.02 \sim 0.05 \Omega \cdot \text{cm})$ 的 p 型 $\langle 111 \rangle$ 抛光单晶硅片置于一盛有氢氟酸与酒精混合液(体积比为 1.5:1)的容器中进行电化学腐蚀,腐蚀区域 S 为 $2 \times 2 \text{ cm}^2$.腐蚀电流密度为 40 mJ/cm^2 ,腐蚀液温度为 20°C .制备出高孔隙率的多孔硅样品,用扫描电镜观察多孔硅膜厚度约 $6 \mu\text{m}$.用电子天平分别对电化学腐蚀前后的多孔硅称重,得到 m_0 和 m_1 值.

样品的热氧化过程分为两步,首先在电炉箱内以 300°C 预处理 1 h 左右,然后在 800°C 下加热 1 h.最后缓慢降低温度以防止应力急剧变化损坏样品内部结构.对氧化多孔硅样品称重测得 m_2 .

经过氧化形成氧化多孔硅,再通过氢氟酸去除 SiO_2 后,把固体 PMMA 研磨成粉末溶解于甲苯中,制备出不同浓度的 PMMA 甲苯溶液.将溶液进行过滤以去除其中的杂质和大分子颗粒.为避免多孔硅在空气中的氧化,将制备好的氧化多孔硅分别浸入盛有五种不同浓度 PMMA 甲苯溶液的烧杯中.再将烧杯放置在超声波机内,超声波工作 10 min 后取出硅片,然后用甲苯清洗去样品表面的 PMMA.最后将样品置入烘箱内将多孔硅孔隙中的甲苯挥发出来.

对于五种不同嵌入率 γ 的多孔硅/PMMA 的复合膜样品,用椭偏仪测量薄膜在 633 nm 的折射率(即等效折射率)和膜层的厚度 h .用称重法求出多孔硅中嵌入聚合物的质量 Δm ,由式(8)求出多孔硅/PMMA 复合膜样品的聚合物嵌入率 γ .

最后用氢氧化钠溶液清除掉剩余的多孔硅层及嵌入 PMMA,称重得到的硅片质量 m_3 .由式(3)计算出多孔硅样品的孔隙率和氧化度 x 分别为 74% 和 13%.

图 3 是多孔硅/PMMA 复合膜的 PMMA 嵌入率与有效折射率的实验关系.图中实线是用式(7)

计算出的理论结果. 考虑到测量 p_{in} 、 x 和 γ 时存在较大的实验误差, 可以看出理论分析与实验结果基本符合.

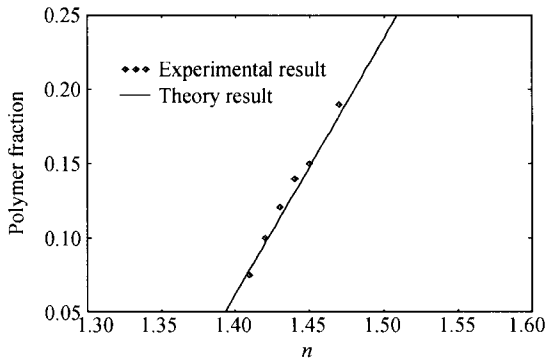


图3 孔隙率为的多孔硅/PMMA 复合膜嵌入率与折射率的关系

Fig. 3 Calculated dependence of polymer fraction on effective refractive index of porous silicon for the films with various initial porosity

由于高孔隙率的多孔硅裸露在空气中极容易逐渐氧化, 因而造成多孔硅膜层的折射率不断减小. 将聚合物嵌入到多孔硅的孔隙中, 可阻止孔壁与氧分子之间的化学反应, 从而使样品的光学参量保持稳定. 图4的实验结果给出了初始孔隙率为78%的多孔硅, 直接存放在空气中或嵌入聚合物PMMA后, 薄膜的有效折射率随样品存放时间的变化情况.

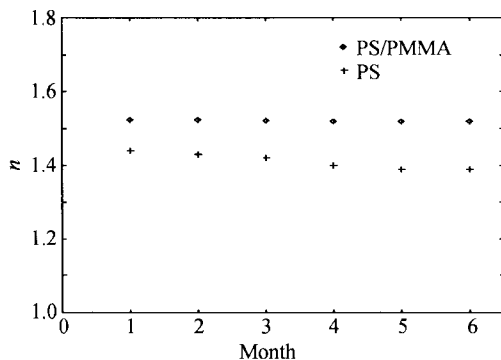


图4 孔隙率为78%的多孔硅和嵌入PMMA多孔硅的有效折射率随样品存放时间的关系

Fig. 4 Effective refractive index of PS/PMMA and PS with initial porosity 78% as a function of the sample deposit time

4 结论

用 Bruggeman 模型理论, 通过多孔硅初始孔隙率、氧化度和嵌入聚合物的体积因子可确定氧化多孔硅的有效折射率. 对嵌入PMMA材料的氧化多

孔硅/聚合物膜的实验上研究表明, 理论分析与实验结果基本符合. 将聚合物嵌入到多孔硅的孔隙中, 可阻止孔壁与氧分子之间的化学反应, 从而使样品的光学参量保持稳定. 该研究对于制备多孔硅光子器件具有一定的意义.

参考文献

- Joubert P, Guendouz D M, Pedrono N, *et al.* Porous silicon micromachining to position optical fibres in silicon, integrated optical circuits. *Journal of Porous Materials*, 2000, **7**: 227~231
- 贾振红. 多孔硅通道型光波导的制备及传输损耗的测量. *光子学报*, 2003, **32**(3): 311~312
Jia Z H. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(3): 311~312
- Balucania M, Bondarenkob V, Vorozovb N, *et al.* Technological aspects of oxidated porous silicon waveguides. *Physica E*, 2003, **16**: 586~590
- Charrier J, Legorju E, Haji L, *et al.* Optical waveguides fabricated from oxidised porous silicon. *Journal of Porous Materials*, 2000, **7**: 243~246
- Nguyen T P, Rendu P Le, Lakehal M, *et al.* Filling porous silicon pores with poly (p phenylene vinylene). *Physica Status Solidi (a)*, 2003, **197**: 232~235
- Guendouz M, Pedrono N, Etesse R, *et al.* Oxidised and non oxidized porous/disperse red 1 composite: physical and optical properties. *Physica Status Solidi (a)*, 2003, **197**: 414~418
- 贾振红, 涂楚轍, 周骏. 多孔硅/DR1 复合膜三阶非线性光学性质的研究. *光子学报*, 2005, **34**(10): 1490~1493
Jia Z H, Tu C C, Zhou J. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(10): 1490~1493
- Bruggeman D A G. Calculation of various physical constants of heterogeneous substances. Part I. Dielectric constant and conductivity of mixtures of isotropic substances. *Ann Phys*, 1935, **24**(3): 636~639
- Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures. *Physica*, 1965, **31**(2): 401~406
- Rossov U. Optical characterization of porous materials. *Phys Stat Sol(a)*, 2001, **184**(1): 51~78
- Lazarouk S, Jaguiro P, Katsouba S, *et al.* Visual determination of thickness and porosity of porous silicon layers. *Thin Solid Films*, 1997, **297**: 97~101
- Astrova E V, Tolmachev V A. Effective refractive index and composition of oxidized porous silicon films. *Materials Science and Engineering*, 2000, **B69 - 70**: 142~148

Effective Refractive Index of Oxidized Porous Silicon/Polymer Composite Films

Jia Zhenhong, Tu Chuzhe

College of Information Science & Engineering, Xinjiang University, Urumchi 830046

Received date: 2005-05-17

Abstract The dependence of effective refractive index on polymer fraction of oxidized porous silicon films with various initial porosities and oxidation degree was given by Bruggeman effective medium model. The effective refractive index of oxidized porous silicon inserted polymer PMMA composite films was studied in experiment. It found experimentally that polymer inserted into pores of porous silicon can enhance the stability of optical parameters of the film.

Keywords Oxidized porous silicon; Polymer; Composite film; Refractive index



Jia Zhenhong was born in 1964 in China. He received M. S. and Ph. D degree in Physics, from Shanghai Jiaotong University, China, in 1990 and 1995 respectively. He is now a professor in College of Information Science & Engineering, Xinjiang University. He has been working in the fields of organic and silicon based on photonic devices.