

# 光音響分光法によるポーラスシリコンの評価

大向 雅人\* 向井 勇人\*\* 堤 保雄\*

Investigation on Porous Silicon by Means of Photoacoustic Spectroscopy

Masato OHMUKAI\*, Hayato MUKAI\*\*, Yasuo TSUTSUMI\*

## ABSTRACT

We are interested in an investigation of porous silicon by means of photoacoustic spectroscopy. This spectroscopic method has the characteristic that the absorption of a material can be estimated even when the other material exists on the backside. The feature of the method is applicable to porous silicon that is usually formed on a silicon substrate. The amplitude of photoacoustic spectra has been discussed so far, but not the phase of the spectra. We have grown porous silicon on silicon single crystals by anodization for three different kinds of anodization time and investigated the variation of the phase with respect to the chopping frequency. The dependence of the phase on incident photon energy, which is not quite different from that of amplitude, does not give any additional information. On the other hand, the dependence on chopping frequency was found to be quite different from that of the amplitude. We also found that the inclination of the phase signal with respect to the logarithm of chopping frequency is dependent on the anodization time when the incident photon energy is in the region where the photon is absorbed at the surface of the porous layer.

**KEY WORDS:** porous silicon, photoacoustic spectroscopy, phase signal

## 1. はじめに

ポーラスシリコンは1990年 Canham によって発光する事が報告されて以来、発光材料として興味もたれてきた<sup>1)</sup>。結晶シリコンは間接遷移型半導体であるため発光効率が極めて悪く、発光材料としては使いにくい。これをポーラス状(多孔質状)にする事により、肉眼でも観測できる可視発光が実現できている。ポーラスシリコン以外にも微結晶シリコン<sup>2)</sup>等のシリコン系発光材料が見出されているが、作製方法が簡便である点においてポーラスシリコンは他に類を見ない魅力的な材料である。本研究では単結晶シリコンウェーハ上に陽極化成と呼ばれる一般的な方法でポーラスシリコンを形成した。

ポーラスシリコンの構造や光学的特性は原料となるシリコンの特性や作製方法、作製条件によって影響を受ける。構造評価としてはX線回折や電子顕微鏡が主に用いられ、光学的特性ではフォトルミネセンス法が非常によく用いられる。フォトルミネセンス法は発光する光のエネルギーより大きな(波長の短い)光を照射することにより物質を励起して光を放出させ、その光の強さの波長特性を調べる測定法である。ポーラスシリコンに限らず発光材料においてフォトルミネセンス法は欠かす事ができない評価法であり、これまでポーラスシリコンにおいておびただしい数の実験結果が報告されてきている<sup>3,4)</sup>。

フォトルミネセンス法は光の発光特性を調べるのに対し、光の吸収特性を調べることも重要である。もっとも簡単な方法は透過法と呼ばれ、物質を透過する前

\*電気情報工学科 \*\*電気工学科卒業生

と透過した後との光の強度比を調べる方法である。本研究の場合、ポーラスシリコンは基板のシリコンの上に形成されており、ポーラスシリコンにおいて透明である波長の光が基板のシリコンで吸収されるため、ポーラスシリコンの吸収特性を調べる事ができない。それに対し本研究で用いる光音響分光法は試料表面で光を吸収した場合にそのエネルギーが音波となって表面から直接放出する現象を利用したものであり、裏側に別の材料が存在していても測定が可能である。

## 2. 光音響分光法

光音響分光装置の構造を図 1 に示す。500 W のキセノンランプの白色光を分光器とフィルターで単色光に変換し、光音響セル内におかれた試料表面に集光して照射する。この際、光が断続光となるように途中にチョッパーを入れている。断続の周波数は自由に設定できるようになっている。セル内の雰囲気は分子量の小さいヘリウムとするのが最も感度が高くなり好ましいが、ヘリウムを導入するために装置が複雑になる欠点を持つ。本実験では雰囲気を大気のままとして実験を行なった。試料に断続光が照射されることにより試料が膨張収縮を繰り返し、音波を発生する。この音をセル内に設置したマイクロフォンで検出する。検出した信号はプリアンプとロックインアンプで増幅し、コンピュータに取りこまれる。

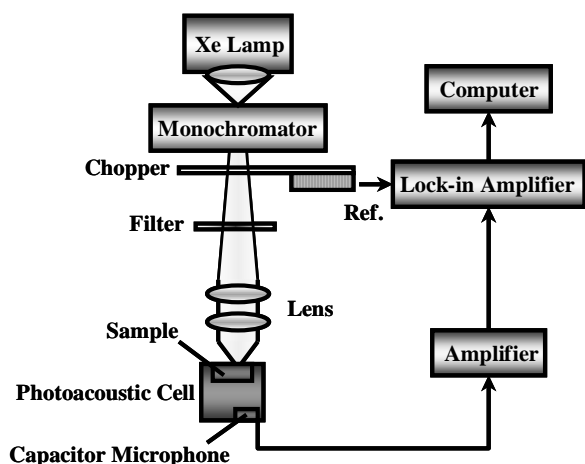


図 1 光音響分光装置の原理図。

## 3. 実験方法

ポーラスシリコンの作製方法については参考文献<sup>3)</sup>に詳述されているので、詳細は割愛する。本実験で用いたシリコン基板はボロンをドーブした高抵抗 (1~10 Ω・cm) の P 型のシリコンウエーハである。面方位は (1 0 0) のものを用いた。陽極化成溶液は 50 wt.%

のフッ化水素酸とエタノールを体積比 1:1 で混合した溶液 (100 ml) を用いた。対向電極としてフッ化水素酸によって腐食しない白金を用い、ポーラスシリコンの生成される円形の領域の面積は 1.54 cm<sup>2</sup> とした。陽極化成の際に流す電流密度は 52 mA/cm<sup>2</sup> 一定とし、陽極化成時間は 15 分、25 分、30 分とした。また、陽極化成は室温および暗闇で行なった。

## 4. 実験結果および考察

図 2 に光音響分光スペクトルの信号強度と入射光の光子エネルギーとの関係を示す。これは陽極化成時間が 25 分、チョッピング周波数が 27 Hz で測定したものである。光子エネルギーが 1.1 eV を越えると基板のシリコンにおける吸収の信号が見られる。1.5 eV 付近を越えると、信号強度が再び増加し、2.5 eV 付近で飽和している。この信号の増加はポーラスシリコンにおける吸収を示しており、基板のシリコンよりバンドギャップが高エネルギー側に位置することを示している。この特性は典型的な特性であり、他の文献で報告されている結果と一致している。特に大向らはこの信号強度がチョッピング周波数にどの様に依存しているかについて検討を行なっている。<sup>4)</sup>

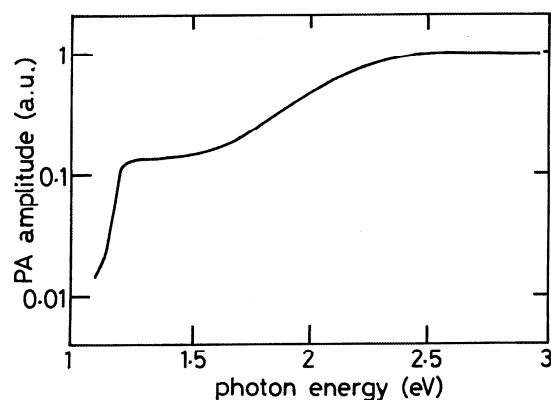


図 2 ポーラスシリコンの光音響スペクトル。

図 3 には光音響分光スペクトルの位相と光子エネルギーとの関係を示した。高い光子エネルギーではポーラスシリコンの表面で光が吸収され、音響信号が表面から直接放出されるのに対し、低い光子エネルギーでは入射光がポーラスシリコンを通過しシリコン基板のうちポーラスシリコンに隣接する部分で吸収され、放出された音響信号はポーラスシリコンを伝搬してから放出されるため、位相が遅れる。従って、光音響信号の位相には、入射光がポーラスシリコンに吸収される範囲と、吸収されない範囲とに分けることができる。

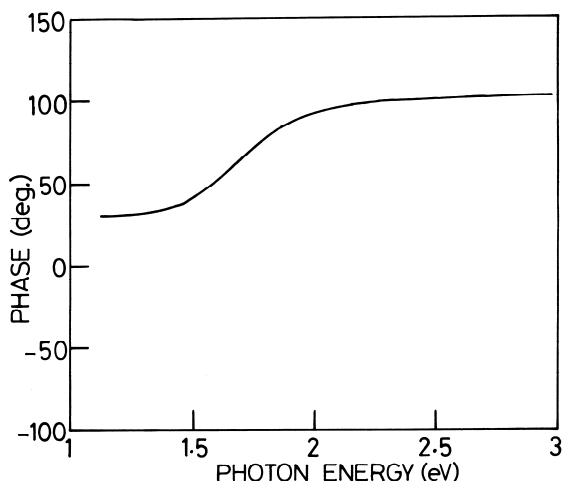


図3 ポーラスシリコンにおける光音響信号の位相の入射光エネルギーに対する依存性。

このことは、光音響信号の強度 (図 2) と同様の特性となっており、特に異なった情報を与えるわけではない。

図 4、図 5 にはそれぞれ入射光の光子エネルギーが 2.75 eV と 1.22 eV の場合における光音響信号の位相がチョッピング周波数にどの様に依存しているかを示す測定結果である。ただし横軸のチョッピング周波数は対数をとって示している。この 2 種類の光子エネルギーはそれぞれポーラスシリコンに対して不透明な光と透明な光に対応している。ポーラスシリコンに対して透明な光は基板のシリコンに対しては不透明であり、シリコンで主に光が吸収されることにより、光音響信号が放出される。

図 4 では右下がりの直線関係が成り立っており、さらに陽極化成時間が長いほど傾きが急になっていることがわかる。それに対し図 5 では図 4 と同様に右下がりの直線となっているものの、その傾きは陽極化成時間によらず一定の傾きをもつ傾向となっている。図 5 については入射光がシリコン基板で吸収した事による信号であるためチョッピング周波数に対して同様の依存性を示したのであろう。図 4 において、陽極化成時間によって傾きが異なっており、陽極化成時間が長いほど傾きが急になっている。これは陽極化成時間が長いほど多孔化が進み、熱伝導率が小さくなる事によって起こるものと思われる。

### 5. さいごに

フッ化水素酸溶液中で単結晶シリコンウエーハを陽極化成する事によりシリコン基板上にポーラスシリコ

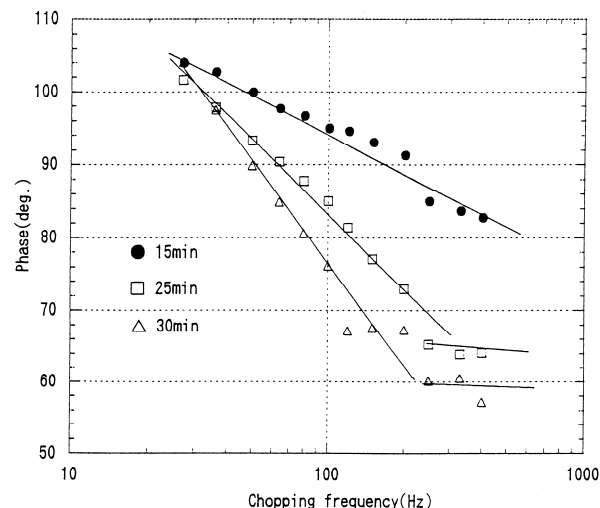


図4 ポーラスシリコンの光音響信号の位相とチョッピング周波数との関係。図中の時間は陽極化成時間を示す。(光子エネルギーは 2.75 eV)

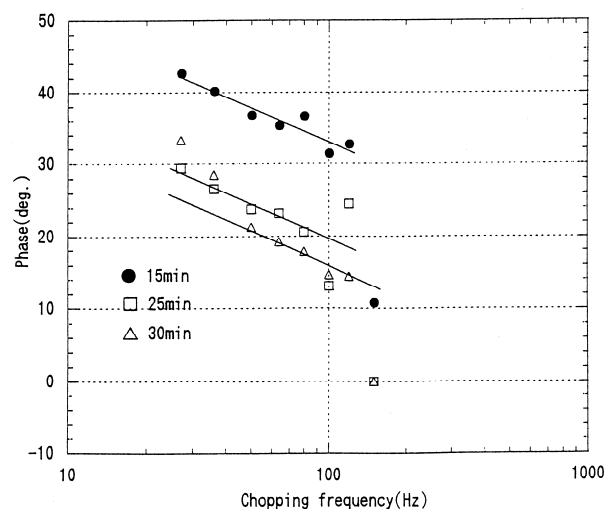


図5 ポーラスシリコンの光音響信号の位相とチョッピング周波数との関係。図中の時間は陽極化成時間を示す。(光子エネルギーは 1.22 eV)

ンを作製し、光音響分光スペクトルの位相を観測した。位相はチョッピング周波数の対数に対し直線関係となる事がわかった。シリコン基板で吸収される事による光音響信号の場合、この傾きが陽極化成時間によらず一定であるのに対し、ポーラスシリコン表面で吸収される事による光音響信号の場合、陽極化成時間が長くなるほど、傾きが急になることが明らかとなった。これは陽極化成時間が長いほど多孔質化が進み、熱伝導率が極端に減少した事が原因と思われる。

### 参考文献

- 1) L. T. Canham: "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers", *Appl. Phys. Lett.* **57** pp. 1046-1048 (1990).
- 2) C. Delerue, G. Allan and M. Lannoo: "Theory of radiative and nonradiative processes in silicon nanocrystallites" in *Light Emission in Silicon* ed. D. J. Lockwood (Academic Press, 1998), pp. 253-301.
- 3) 大向雅人、田中英樹、草薙 仁、堤保雄: "多孔質シリコンの作製とそのフォトルミネセンスによる評価"、明石高専研究紀要、第 38 号、9-12 頁 (1995).
- 4) M. Ohmukai, H. Mukai and Y. Tsutsumi: "Dependence of photoacoustic amplitude on chopping frequency for porous silicon", *Physica B* **394** pp. 132-135 (2007).