



В решетке поплыли они

Удивительные
оптические
свойства пористых
полупроводников

Кандидат
физико-математических наук

Л.А.Головань,

доктора

физико-математических наук

П.К.Кашкаров, В.Ю.Тимошенко

Зачем дырять полупроводник?

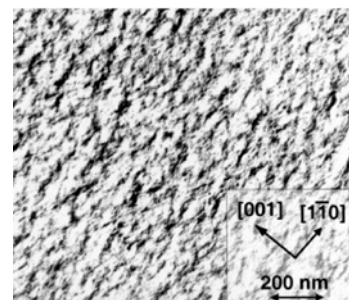
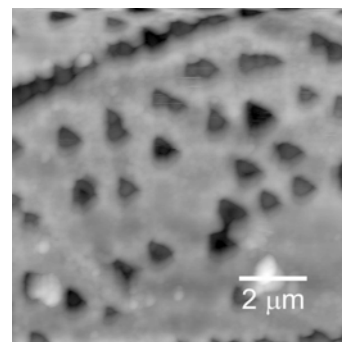
Нанокompозитные среды – это множество связанных друг с другом частиц размером от единиц до сотен нанометров ($1 \text{ нанометр (нм)} = 10^{-9} \text{ м}$). На основе таких сред можно создать новые материалы с желаемыми физическими и химическими свойствами, поскольку характеристики наночастиц значительно отличаются от свойств объемных материалов. Иногда говорят о создании материалов, аналогов которым вообще не существует в природе, – так называемых метаматериалов. Свойства нанокompозитов сильно зависят от размеров и формы частиц и их объемной доли. Каковы основные факторы, определяющие эти свойства?

Во-первых, ограничение движения носителей заряда (электронов и дырок) в частицах, чьи размеры сравнимы с длиной волны де Бройля для электронов и дырок; это квантово-размерный эффект, вызывающий изменение



История короткая, но поучительная

Микропористые среды известны давно. Скажем, цеолиты — алюмосиликаты кальция и натрия. Они широко применяются в быту, в химии, в вакуумной технике, но не в электронике или оптике. Пористые структуры существуют и в живой природе, например в хитиновом покрове насекомых (они обуславливают красивые цвета). Мы же обратимся к пористым полупроводникам, сравнительно ко-



1
Изображения поверхности пористого фосфида галлия (ориентация поверхности (111)), полученное в атомно-силовом микроскопе (а), и пористого кремния (ориентация поверхности (110)), полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (б) (Письма в ЖЭТФ, 2003, т. 78, Опт. Леп. 2001, т. 26)

электронных свойств, например ширины запрещенной зоны полупроводника.

Во-вторых, нанокompозитные среды могут иметь большую поверхность, поэтому адсорбция молекул на этой поверхности сильно влияет на электронные и оптические свойства.

В-третьих, электромагнитные поля, действующие на каждый атом среды, — не такие, как в объемных материалах.

Замечательный пример нанокompозитов — пористые полупроводники. При некоторых режимах химической обработки кристаллических полупроводников в них возникает множество

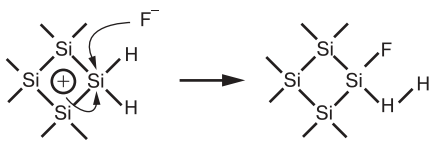
пор, диаметр которых зависит от свойств исходного кристалла, состава травителя, плотности тока травления и иных факторов. Процесс травления идет быстро, легко контролируется и не требует сложного дорогого оборудования. Невытравленный полупроводниковый материал сохраняет свою кристаллическую структуру. Типичные размеры пор и нанокристаллов составляют от единиц нанометров (в микропористом кремнии) до долей микрометра (в пористом фосфиде галлия) (рис. 1). Эти материалы иногда называют квантовыми губками или полупроводниковыми решетками.

роткая полувековая история которых несет в себе черты, характерные для многих открытий в науке.

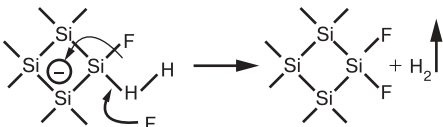
История пористых полупроводников начинается в 1956 году, когда американский ученый А.Улир исследовал процесс электрохимического

травления кремния. Он обнаружил, что на протравленной поверхности возникло коричневатое пятно – слой с большим количеством пор. Интерес к пористому кремнию долго был невелик, его воспринимали лишь как электро- и теплоизолирующий материал и еще как материал для антиотражающих покрытий. Ситуация изменилась в 1990 году, когда английский ученый Л.Кэнем обнаружил в пористом кремнии фотолюминесценцию в красно-оранжевой области при комнатной температуре. Почти одновременно с ним о видимой люминесценции пористого кремния сообщила группа из Франции. Авторы этих работ объясняли люминесценцию пористого кремния квантово-размерным эффектом в нанокристаллах кремния.

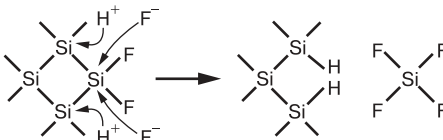
Справедливости ради следует отметить, что о люминесценции пористого кремния сообщалось еще в 1960 году, однако научное сообщество не уделило этим сообщениям внимания. Заслуга Кэнема в том, что он представил исследовательскую программу, связав видимую люминесценцию с квантово-размерным эффектом. И количество публикаций о пористом кремнии начало стремительно расти.



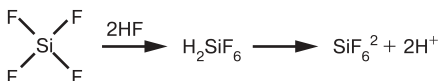
Инжекция дырки и атака связи H-Si ионом фтора



Атака второго иона фтора с восстановлением водорода и переходом электрона в подложку



HF разрывает связь Si-Si. Атомы подложки соединяются с атомами водорода. Образуется молекула тетрафторида кремния



Тетрафторид кремния реагирует с двумя молекулами HF, образуется растворимая в воде кислота H_2SiF_6

2

Основные электрохимические процессы в системе кремний – плавиковая кислота (Appl. Phys. Lett., 1991, m. 58)

Интерес к пористому кремнию был связан прежде всего с желанием создать на его основе светодиод. Дело в том, что светодиоды существуют, и во множестве, но не на кремнии, а совместить в одной микросхеме разные исходные материалы очень трудно. Именно поэтому так хочется создать оптоэлектронные приборы на кремнии. Но быстрого успеха добиться не удалось, и потребовались детальные исследования всех свойств этого материала.

Просматриваются для пористого кремния и другие перспективные применения. Например, развитая поверхность пористого кремния (до 1000 м² на 1 г), на которой может происходить адсорбция, позволяет использовать его в качестве молекулярного сенсора. Модификация локальных полей в таких средах, как пористые кремний и фосфид галлия, открывает новые направления для применения в оптике. Наконец, многообещающими оказываются перспективы биомедицинских приложений пористого кремния. Обсудим способы изготовления пористых полупроводников.

Как просверлить триллион отверстий?

Вытравливание пор – каналов нанометрового диаметра – на протяжении десятков и даже сотен микрометров представляет собой результат гетерогенных процессов в системе «электролит–полупроводник» при анодном травлении. Известны способы формирования пор без протекания тока; однако в последнем случае толщина пористого слоя не превышает микрона. Для изготовления пористого кремния в качестве электролита чаще всего используют раствор плавиковой кислоты HF в спирте (метаноле, этаноле или изопропанол). Пористый фосфид галлия получают в растворах соляной или серной кислот. Основные электрохимические процессы формирования пористого кремния в растворе плавиковой кислоты показаны на рис.2.

Для электрохимического травления важны доставка анионов в зону реакции и наличие положительных носителей заряда – дырок – в приповерхностном слое полупроводника. Именно дырки ослабляют связи между атомами кремния и запускают реакцию образования пор. Атом водорода замещается атомом фтора (то есть образуется Si-F-связь – шаг 1). Вследствие поляризационного влияния связанного F другой ион F⁻ мо-

жет также образовать связь с кремнием – высвобождается молекула водорода H₂ и одного электрона (шаг 2). Под действием поляризации, наведенной Si-F-группами, связи между атомами кремния ослабляются и атакуются ионами H⁺ и F⁻ (шаги 3 и 4). Это приводит к пассивации атомов кремния водородом (шаг 3). В результате данной реакции с гладкой поверхности удаляется атом кремния, образуя углубление атомных размеров, которое изменяет распределение электрического поля таким образом, что перемещение дырки становится предпочтительным. Если же стенки между порами обедняются дырками, то процесс порообразования прекращается.

Поскольку дырки в полупроводнике необходимы для электрохимического травления и формирования пор, эти процессы для кремния *p*- и *n*-типов будут идти по-разному. Для полупроводника *n*-типа необходимо стимулировать генерацию дырок нагревом, освещением, ударной ионизацией или туннелированием носителей заряда. Поры растут вдоль определенных кристаллографических направлений: <100> – в кремнии, <111> – в полупроводниках, образованных элементами III и V групп таблицы Менделеева. В кремнии *p*-типа упорядоченность пор оказывается тем выше, чем выше уровень легирования исходного материала примесями.

Эффекты образования пор были выявлены для кремния и германия с различными типами проводимости, тогда как в GaAs, InP, GaP, CdSe – только с проводимостью *n*-типа, а для CdTe – только *p*-типа. Образование пор не наблюдалось в узкозонных соединениях InAs, InSb и GaSb. Подробных теоретических моделей порообразования в полупроводниках пока не существует. Модель построить трудно, поскольку она должна учесть неоднородность электрического поля (в частности, максимумы поля в заострениях вытравленных пор), механические напряжения, увеличение ширины запрещенной зоны вследствие квантово-размерного эффекта и многое другое.

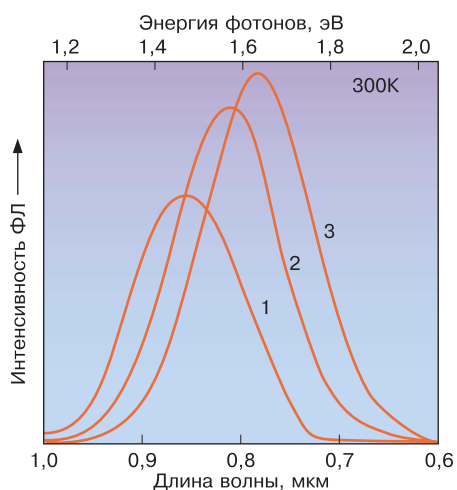
Отчего нанокристаллы светятся?

Метод люминесценции, широко применяемый в физике полупроводников, состоит в том, что регистрируется излучение исследуемого материала, обусловленное рекомбинацией возбужденных носителей заря-



да. Для возбуждения фотолюминесценции полупроводник освещают интенсивным источником света, например лазером. В кристаллическом кремнии фотолюминесценция наблюдается лишь в инфракрасном диапазоне, причем ее эффективность весьма низка: поглотив миллион фотонов возбуждающего излучения, объемный кремний испускает лишь один. Зарегистрировать такой сигнал можно, подавив все конкурирующие процессы рекомбинации возбужденных электронов и дырок, например охладив кремний до температуры жидкого азота и ниже. А спектр фотолюминесценции пористого кремния – это широкая (примерно 200 нм) полоса в видимом диапазоне, наблюдаемая даже при комнатной температуре. В чем причина столь существенной разницы?

Уже в самых первых экспериментах выяснилось, что фотолюминесценция в видимой области спектра



3
Спектры фотолюминесценции образцов пористого кремния с размерами наночастиц, уменьшающимися от (1) к (3) (J. Appl. Phys., 1997, т. 82)

появляется только в тех образцах пористого кремния, для которых размеры пор и кремниевых нанокристаллов не превышают нескольких нанометров. С уменьшением размеров нанокристаллов происходит сдвиг полосы фотолюминесценции в коротковолновую сторону и увеличение интенсивности свечения (рис. 3). Одновременно в сторону меньших длин волн сдвигается и край поглощения пористого кремния. Это следствие квантово-размерного эффекта – из-за ограниченного размера наночастицы энергия электронов и дырок квантуется, поэтому увеличивается

ширина запрещенной зоны в полупроводниковом нанокристалле. Широкий спектр фотолюминесценции вызван распределением наночастиц по диаметру. Дальнейшее исследование показало, что люминесценция обусловлена взаимодействием экситона – связанной пары электрона и возникшей при его возбуждении положительно заряженной дырки. В кристаллическом кремнии энергия связи экситона (приблизительно равная половине энергии кулоновского взаимодействия электрона и дырки) составляет 0,014 эВ. Это сравнительно малая величина, и при комнатной температуре, когда средняя энергия тепловых флуктуаций 0,026 эВ, существует очень небольшое число экситонов. В кремниевом нанокристалле размером 2–3 нм энергия связи экситона может вырасти до 0,1–0,2 эВ из-за усиления кулоновского взаимодействия в нанобъектах. Такие сильно связанные экситоны с гораздо меньшей вероятностью будут диссоциировать термически – они будут аннигилировать излучательно, то есть с испусканием фотонов. Именно ими обусловлена люминесценция пористого кремния при комнатной температуре.

Судьба экситонов в нанокристаллах кремния в значительной степени зависит от состояния поверхности. Если все поверхностные химические связи насыщены, то экситон, скорее всего, аннигилирует излучательно. Если же на поверхности нанокристалла присутствуют ненасыщенные связи, радикалы и молекулы, которые могут быть донорами или акцепторами электронов, то возрастает вероятность безызлучательного распада. Также возможна передача энергии от экситона инородным атомам и молекулам на поверхности. И недавно международная группа из Германии, Японии и России, с участием авторов данной статьи, обнаружила генерацию активного (синглетного) кислорода на поверхности нанокристаллов в слоях пористого кремния. Синглетный кислород обладает исключительно высокой окислительной способностью, и его можно использовать для уничтожения нежелательных биологических объектов, например раковых клеток.

Оптическая анизотропия

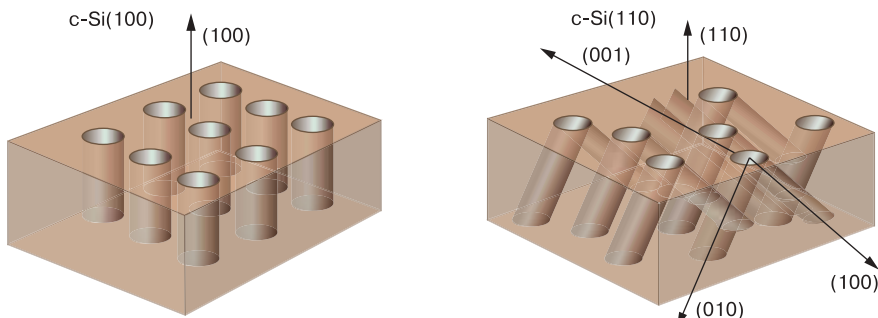
В том случае, когда характерные размеры пор и нанокристаллов много меньше длины волны, наноструктурированный полупроводник можно рассматривать как однородную опти-

ческую среду с показателем преломления, отличным от показателей преломления исходных веществ. Выбирая параметры электрохимической обработки (плотность тока травления, время травления), можно управлять оптическими параметрами и толщиной пленок пористых полупроводников, чтобы создать желаемые оптические среды и устройства. Таким способом можно:

- сформировать слой с любым заданным эффективным показателем преломления в широком пределе (для пористого кремния от 1,2 до 2,7);
- плавно менять величины показателя преломления на толщине в десятки нанометров;
- заполнять поры парами и жидкостями;
- внедрять в поры полупроводниковые наночастицы.

В оптике хорошо известны кристаллы, например кварц или исландский шпат, в которых падающий световой пучок разделяется на два пучка с перпендикулярными поляризациями, различными направлениями распространения и скоростями. Такие кристаллы называются двулучепреломляющими, или оптически анизотропными. Причина этого эффекта – особая структура кристалла, при которой отклик электронов на внешнее поле направлен под углом к этому полю. У одной из преломленных волн направление распространения такое же, как у преломленной волны в изотропной среде, и ее называют обыкновенной; для другой волны – необыкновенной – преломленная волна может вовсе не лежать в плоскости падения.

Хотя размер пор намного превышает расстояние между атомами, упорядоченная структура пор в пористых полупроводниках также может вызвать двулучепреломление. Вспомним теперь, что у пор есть направления преимущественного роста. Для слоев пористого кремния, полученных на подложке с ориентацией поверхности (100), оптическая ось направлена вдоль кристаллографического направления [100], поэтому дву-



4 Расположение пор в кремнии, изготовленном травлением кристаллического кремния с ориентациями поверхности (100) и (110)

лучепреломление становится заметным только при падении излучения на поверхность образца под углом к нормали. В случае использования полупроводниковых пластин с так называемой низкой симметрией поверхности ((110), (211)) слои пористого кремния обладают свойствами одноосного кристалла. Схема, показывающая расположение пор, приведена на рис. 4.

Величина двулучепреломления $n_o - n_e$, где n_o и n_e – показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн, может превышать 0,2 – это больше, чем у исландского шпата. Величина двулучепреломления зависит от пористости, увеличение пористости сопровождается уменьшением эффективных показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн и увеличением их разности (рис. 5).

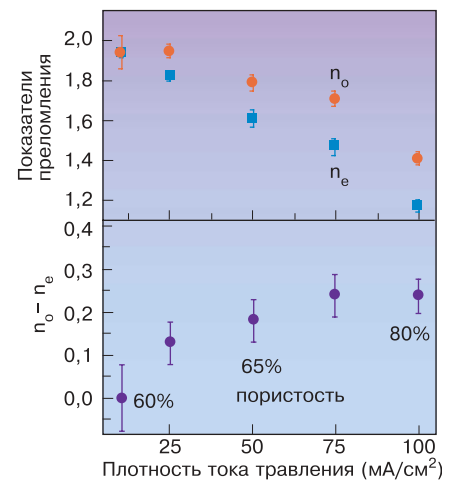
Эффект двулучепреломления наблюдается лишь в мезопористом кремнии, то есть в тех образцах, для которых размер пор и нанокристаллов составляет десятки нанометров, потому что только в этом случае удается упорядочить расположение пор.

К сожалению, исходный материал накладывает серьезное ограничение на использование двулучепреломляющих структур на основе пористого кремния. Из-за непрозрачности в видимом диапазоне эти структуры можно применять только для инфракрасного излучения. Этот недостаток может быть преодолен путем окисления слоев пористого кремния. Кремниевые нанокристаллы заменяются аморфным оксидом кремния, однако упорядоченное расположение пор сохраняется. Как следствие, слои окисленного пористого кремния обладают двулучепреломлением. Получающаяся пленка окисленного пористого кремния совершенно прозрачна в видимой области спектра. Двулучепреломление хорошо заметно

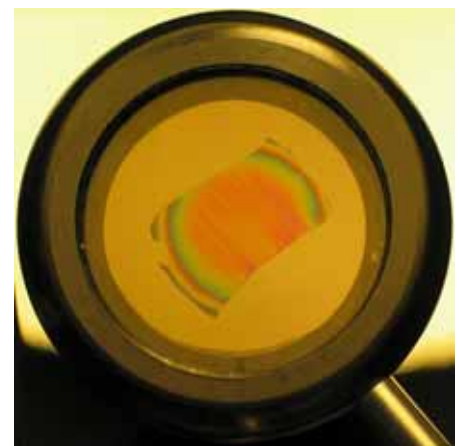
при измерениях в поляризованном свете (рис. 6). Окисление приводит к уменьшению как показателей преломления (1,8 для пористого кремния, 1,3 для окисленного пористого кремния), так и величины двулучепреломления ($n_o - n_e = 0,024$). Тем не менее упорядоченное расположение пор обеспечивает двулучепреломление, более чем в два раза превосходящее эту величину для анизотропного кристалла кварца.

Пленки пористого кремния и окисленного пористого кремния могут быть применены для вращения поляризации света в инфракрасном и видимом диапазонах соответственно. Эти поляризационные приборы легко могут быть интегрированы с существующими электронными устройствами на основе кремния.

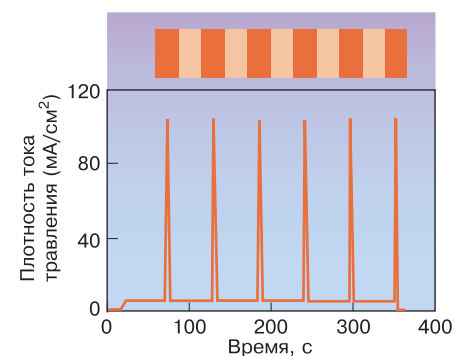
Двулучепреломление пористого кремния оказывается весьма полезным в нелинейной оптике. Хорошо известные нелинейные оптические эффекты – генерация второй и третьей гармоник: в среде под действием интенсивного лазерного излучения возникает нелинейная поляризация на удвоенной или утроенной частоте, которая взаимодействует с волной накачки. Поэтому на выходе из среды помимо падающей световой волны выходит волна с удвоенной или утроенной частотой. В нелинейной оптике эффективная генерация гармоник возможна лишь в том случае, когда волна нелинейной поляризации распространяется с той же фазовой скоростью, что и волна гармоники (так называемый синхронный режим генерации). Большая величина двулучепреломления в пористом кремнии позволяет реализовать синхронный режим и на два порядка увеличить эффективность генерации второй гармоники. Удалось даже добиться генерации третьей гармоники в инфракрасном диапазоне.



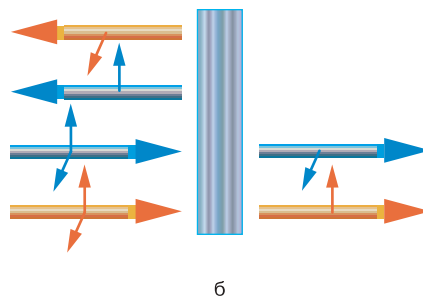
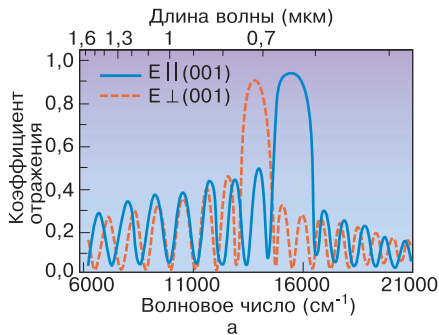
5 Зависимость показателей преломления и величины двулучепреломления от пористости



6 Пленка окисленного пористого кремния расположена между поляризатором и зеркалом. Цвет пленки обусловлен вращением поляризации световой волны в двулучепреломляющем слое



7 Схематическое изображение многослойной структуры. Изменение во времени плотности тока травления при изготовлении многослойной структуры на основе пористого кремния



в

г

8

Спектр отражения многослойной структуры на основе анизотропного пористого кремния (а). Рисунок б иллюстрирует возможное применение таких многослойных структур для разделения излучения по длине волны и поляризации. Фотографии набора брэгговских зеркал, образованных двулучепреломляющими слоями пористого кремния, при различных поляризациях падающего излучения (в,г)

Кристалл из нанокристаллов

Периодически варьируя ток электрохимического травления, из пористых полупроводников можно создавать структуры с чередующимися слоями различной пористости и, следовательно, различных показателей преломления (рис. 7). Таким образом формируется одномерный фотонный кристалл. Термин «фотонный кристалл» обусловлен аналогией между движением электрона в периодическом потенциале и распространением света в среде с периодически меняющимся показателем преломления. Подобно тому как в идеальном кристалле отсутствуют состояния в определенном диапазоне энергий, в фотонном кристалле невозможно распространение света определенного спектрального диапазона в некоторых направлениях. В этом случае говорят о фотонных запрещенных зонах по аналогии с запрещенной зоной в физике твердого тела.

Используя двулучепреломляющие слои пористого кремния, мы можем сформировать одномерный фотонный кристалл, у которого положения фотонных запрещенных зон зависят от поляризации (рис. 8). На рис. 8 в, 8 г представлены фотографии подобных зеркал при различных поляризациях падающего излучения. Такие

многослойные структуры могут быть полезны для создания спектрально селективных зеркал и фильтров.

Вот какой рассеянный

Размер пор, сравнимый с длиной волны, не позволяет описывать оптические свойства в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах в рамках приближения эффективной среды. Если поры не упорядочены, мы не вправе рассматривать эти материалы как фотонные кристаллы. Для них большую роль начинают играть рассеяние света и интерференция рассеянных волн. При рассеянии как амплитуда, так и фаза падающей волны подвержены случайным изменениям. Для ансамбля рассеивателей важную роль играет такой параметр, как средняя длина свободного пробега – среднее расстояние, которое фотон проходит между последовательными актами рассеяния. Поэтому пористые полупроводники, например пористый фосфид галлия, обладающие большим контрастом диэлектрических проницаемостей, заметным размером пор и оптической прозрачностью, являются наилучшими средами для наблюдения разнообразных эффектов, связанных с рассеянием и падением длины свободного пробега фотона.

Использование современных лазеров с ультракороткими импульсами

длительностью порядка 50 фс (1 фемтосекунда = 10^{-15} с) позволило изучить динамику рассеяния фотонов в пористом фосфиде галлия. Оказалось, что с ростом пористости падает длина свободного пробега фотонов. Вместе с тем возрастает время, в течение которого фотон существует в пористом слое: для высокопористых слоев оно составляет до 8000 фс. Увеличение этого времени должно повлиять на процесс генерации гармоники. И действительно, в экспериментах, выполненных совместно в Московском государственном университете и университете штата Висконсин в Милуоки, мы зафиксировали увеличение сигнала второй гармоники, генерируемой в пористом фосфиде галлия, почти на два порядка по сравнению с сигналом в кристаллическом материале.

Известен технический анекдот о том, что, когда просверлили отверстия в крыле самолета, крылья перестали отваливаться. Это не совсем анекдот, хотя обычное обоснование эффекта тем, что туалетная бумага не рвется по дырочкам, неправильно. Но анекдоты – анекдотами, а пористые полупроводники, как видно из статьи, позволяют эффективно решить много разных оптических задач. В конце концов и дырка от бублика зачем-то нужна.

Что еще читать по теме статьи

П.К.Кашкаров. Необычные свойства пористого кремния. Соросовский образовательный журнал. 2001, № 1.

Л.А.Головань, В.Ю.Тимошенко, П.К.Кашкаров. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем. УФН. 2007. № 6.



ВЕЩИ И ВЕЩЕСТВА

