

Поверхностные плазмон-поляритоны в композитной системе пористый кремний—золото

© Ю.С. Вайнштейн, Д.Н. Горячев, О.С. Кен[¶], О.М. Сресели

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 30 сентября 2014 г. Принята к печати 20 октября 2014 г.)

Композитная система „квантовые точки кремния—частицы золота“ с периодически изменяющимися вдоль поверхности свойствами (т.е. обладающая свойствами дифракционной решетки) была получена одноступенчатым методом активированного металлами химического травления. Исследованы спектральные и угловые зависимости фотоответа структуры „композитная система на монокристаллическом кремнии“. Обнаружены пики фотоответа, свойства которых — зависимость от параметров дифракционной решетки, длины волны и углов падения света — объясняются возбуждением на поверхности композитной системы с дифракционной решеткой плазмон-поляритонных мод. В то же время полученные значения волновых векторов этих мод меньше значений волновых векторов плазмон-поляритонов, возбуждаемых на границе воздух—металлическая (золото) дифракционная решетка.

1. Введение

В настоящее время кремний является базовым элементом микроэлектроники. Однако его использование для создания ряда оптоэлектронных устройств ограничено непрямозонностью кремния, следствием чего являются низкая скорость радиационной эмиссии и малое сечение поглощения света по сравнению с прямозонными полупроводниками и органическими красителями [1].

В связи с этим большой интерес у исследователей вызывают низкоразмерные системы, особенно нульмерные, состоящие из квантовых точек (КТ). Весьма перспективно также сочетание КТ с металлическими наночастицами (композитные системы) с целью возбуждения в последних локализованных поверхностных плазмонов и поверхностных плазмон-поляритонов.

Три механизма могут обеспечивать усиление оптических свойств структур „квантовые точки—металлические наночастицы“: а) рассеяние света на металлических наночастицах, которые работают так же как диполи (эффект дальнего поля); б) усиление электрического поля вблизи металлической наночастицы (эффект ближнего поля); в) непосредственная генерация носителей заряда в полупроводнике благодаря распространению поверхностных плазмонных мод. Последний случай относится, скорее, к непрерывной металлической поверхности, а такие моды называют плазмон-поляритонными.

В экспериментальных работах по получению плазмонных резонансов обычно используется нанесение металлических наночастиц серебра или золота на активную поверхность полупроводниковых фотодиодов и солнечных элементов (см. например, [2]), при этом наблюдается увеличение как фотолюминесценции (ФЛ) [3] и электролюминесценции [4], так и фототока [5]. В работе [6] отмечается, что для эффективного усиления металлические наночастицы должны находиться в объеме слоя квантовых точек. Возбуждение в композитных системах плазмон-поляритонных мод технологически сложнее,

так как требует создания условий для преобразования нерadiационных плазмон-поляритонных мод в радиационные за счет, например, металлических дифракционных решеток (ДР). В то же время облегчается диагностика процессов возбуждения благодаря заранее известным параметрам ДР.

Одна из самых простых систем с квантовыми точками кремния — это нанопористый кремний (*por-Si*). Он привлекателен для создания необходимых структур своей высокой пористостью и потенциальной возможностью получения композитных систем с помощью сравнительно простых электрохимических методик.

Цель данной работы — получение в одноступенчатом электрохимическом процессе композитной системы „КТ кремния—металлические частицы“ с периодически изменяющимися вдоль поверхности свойствами (т.е. обладающей свойствами дифракционной решетки) и исследование влияния возбуждения в такой системе поверхностных плазмон-поляритонов на фотоответ структур с композитными системами.

2. Методы изготовления и исследования композитных систем

За основу был принят одноступенчатый метод одновременного создания нанопористого кремния и осаждения на него платины из раствора (травителя), содержащего хлорплатиноводородную и плавиковую кислоты [7]. Травление кремния происходит при этом без приложения внешнего электрического поля. Образующийся ансамбль КТ обладает интенсивной фотолюминесценцией в видимой и ИК областях спектра. Отличие нашей методики состояло в использовании неоднородного по поверхности освещения границы раздела травитель—кремний *n*-типа. Кроме того, вместо упомянутого соединения платины использовалась близкая по электрохимическим свойствам хлорзолотоводородная кислота.

[¶] E-mail: olja.ken@mail.ioffe.ru

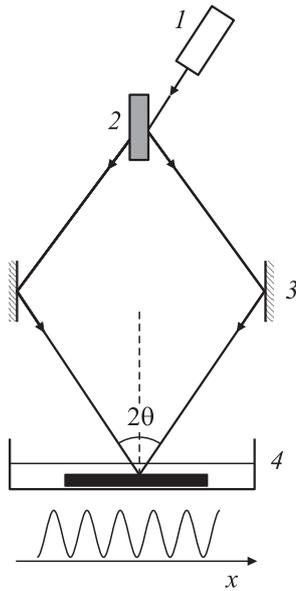


Рис. 1. Схема установки для травления. 1 — лазер, 2 — светоделительная пластина, 3 — зеркала, 4 — кремниевый образец, погруженный в травитель.

Под неоднородным по площади освещением понимается интерференционное световое поле, образованное двумя когерентными линейно поляризованными пучками света, падающими на поверхность образца (рис. 1). Распределение интенсивности света вдоль поверхности полупроводника (ось „ x “) определяется как $I(x) = I_0(1 + \cos(2\pi x/a))$, где период $a = 1/\nu = \lambda/2 \sin(\theta)$ и λ — длина волны падающего света; значение угла падения θ берется с учетом показателя преломления травителя. Пространственной частотой ν интерференционной картины можно управлять путем изменения угла падения пучков θ .

В качестве подложек использовались пластины односторонне полированного кремния n -типа марки КЭФ 4.5 (100). Использовался травитель следующего состава: HAuCl_4 (24 ммоль/л) : H_2O : $\text{HF} = 2 : 5 : 1$ (объемные доли). Время травления составляло около 5 мин.

Для определения периода и дифракционной эффективности полученных ДР использовались измерения дифракционных порядков (их углы отклонения и интенсивность) на длинах волн 404 и 633 нм.

Измерение спектров ФЛ композитных слоев производилось с помощью автоматизированной установки на базе монохроматора МДР-2 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-79. Время-разрешенные спектры ФЛ измерялись при возбуждении светом импульсного азотного лазера ($\lambda = 337$ нм, частота импульсов 100 Гц, средняя мощность 1 мВт).

Для фотоэлектрических измерений использовались трехслойные структуры, состоящие из монокристаллической кремниевой подложки, толстого слоя por-Si и композитного слоя с дифракционной решеткой. Нижний контакт — омический (вожженный алюминий или

химически осажденная на шлифованную поверхность медь), верхний — прижимной индиевый. Структуры обладали выпрямляющими свойствами. Измерения фототока структур в квазистационарном режиме (с низкой частотой прерывания светового пучка) были аналогичны описанным в [8]. Образец помещался перпендикулярно оптической оси измерительной установки так, что штрихи ДР были параллельны входной щели монохроматора, а сам образец мог поворачиваться вокруг вертикальной оси. Свет на выходе из монохроматора был линейно поляризован, вектор электрического поля располагался в плоскости падения луча (ТМ- или p -поляризация). Расходимость линейно поляризованного светового пучка на выходе монохроматора составляла порядка одного углового градуса в плоскости, перпендикулярной щели монохроматора.

Изображения образцов получены на оптическом микроскопе Nikon Eclipse LV150, увеличение до 5500 раз.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

3. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 2 показаны микрофотографии образца, полученного в результате травления монокристаллического кремния в интерференционном световом поле. Видно, что на поверхности кремния образуется ДР, причем рис. 2, b подтверждает также наличие на поверхности пористого кремния синусоидального рельефа, т.е. ДР амплитудно-фазового типа.

Опыты на низких пространственных частотах (с использованием маски) показали, что травление кремния с образованием пористого кремния происходит в освещенных областях, а неосвещенные остаются незатронутыми (см. рис. 3). Неосвещенная область образцов при длительной выдержке в электролите (более 30 мин) покрывается очень тонкой пленкой золота, но заметной ФЛ не обладает. Эти данные позволяют судить о конкретном механизме травления кремния.

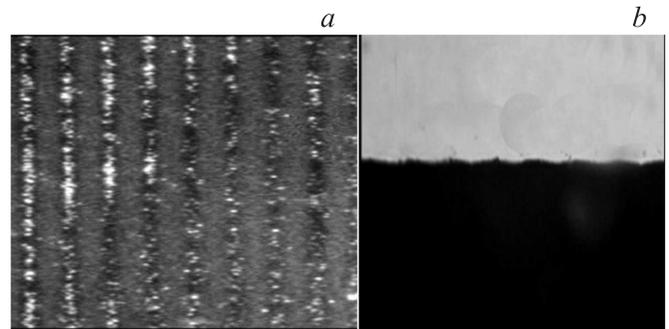


Рис. 2. Микрофотографии образца с дифракционной решеткой на поверхности, $\nu = 147 \text{ мм}^{-1}$. Вид сверху (a) и скол области с ДР перпендикулярно штрихам (b).

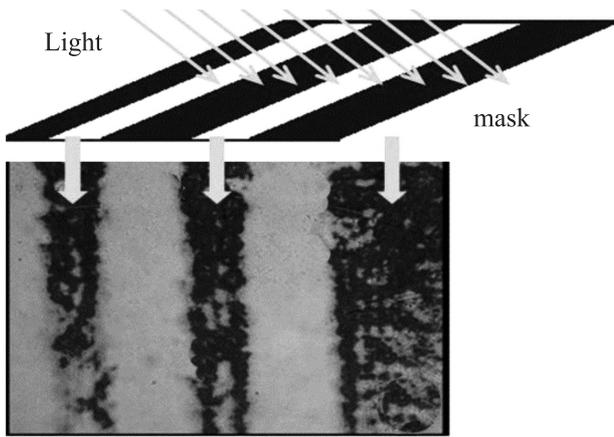


Рис. 3. Схема, демонстрирующая травление кремния в освещенных местах.

Метод одновременного создания КТ и осаждения на них Au из раствора (создание композитной системы из частиц Si и Au) представляет собой частный случай коррозионного механизма травления полупроводников [9], когда в составе травящего раствора в качестве окислителя (т.е. акцептора электронов) используют ионы электроположительных (благородных) металлов. Эти ионы способны отнимать электроны у полупроводника (в частности, кремния), что приводит к ионизации приповерхностных нейтральных атомов кремния. Образовавшиеся ионы Si^{2+} переходят в раствор. Одновременно ионы металла восстанавливаются до атомарного (металлического) состояния и оседают на менее активных участках растворяющейся кремниевой подложки. Такое травление кремния при определенных условиях сопровождается образованием пористого кремния с одновременным осаждением металла (в нашем случае золота).

При этом имеют место следующие химические реакции:

- 1) частичная диссоциация кислоты: $\text{HAuCl}_4 \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + \text{H}^+ + 4\text{Cl}^-$;
- 2) реакции на поверхности кремния: $\text{Si} - 2e^- \rightarrow \text{Si}^{2+}$ и $\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightarrow \text{Au}^0$;
- 3) растворение кремния: $\text{Si}^{2+} + 4\text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{SiF}_4 + 2\text{H}^+$.

Дифракционные решетки характеризуются наличием дифракционных порядков, число и яркость которых определяются периодом ДР и ее глубиной. В частности, при $\nu = 100 \text{ мм}^{-1}$ нами были получены ДР с шестью яркими порядками.

Образцы обладают видимой оранжево-красной ФЛ, что свидетельствует о том, что на поверхности образовался слой *por-Si*, содержащий нанокристаллы кремния. На рис. 4 показаны спектры этой ФЛ при возбуждении импульсным лазером, записанные в момент прихода лазерного импульса (быстрая составляющая ФЛ) (кривые 1 и 1') и с задержкой момента регистрации на 1 мкс (квазистационарная или медленная составляющая ФЛ) (кривые 2 и 2'). Использование время-разрешенной методики измерений позволяет по спектру быстрой

ФЛ судить о наличии оксида в слое. Плечо в области 450–500 нм свидетельствует о присутствии оксида. Удаление золота обработкой поверхности образцов в растворе царской водки приводит к усилению ФЛ (кривые 1' и 2'), что говорит о наличии атомов золота в протравленных областях. Неосвещенная область образца при длительной выдержке в электролите (более 30 мин) покрывается очень тонкой пленкой золота, но видимой ФЛ не обладает.

Для фотоэлектрических измерений композитный слой с дифракционной решеткой изготавливался на поверхности предварительно полученного толстого слоя *por-Si*. В этом случае, ФЛ той части образца, где получена ДР, больше, чем от неосвещенной части *por-Si*, а максимум ее слегка сдвинут в коротковолновую область

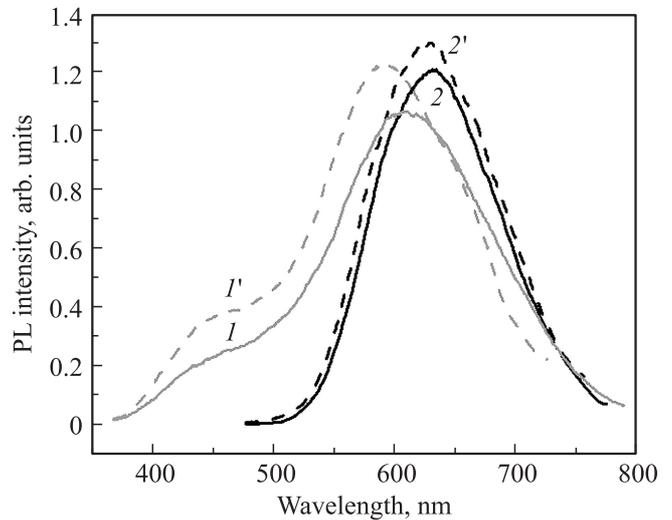


Рис. 4. Спектры быстрой (1, 1') и медленной (2, 2') ФЛ композитной системы, полученной на монокристаллическом кремнии, сразу после травления (1, 2) и после удаления Au (1', 2').

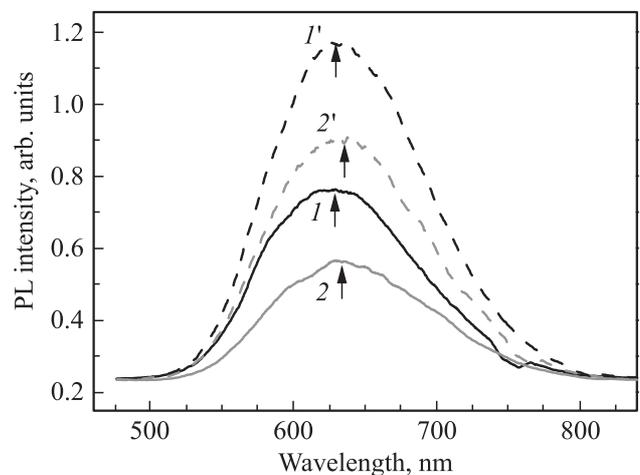


Рис. 5. Спектры квазистационарной ФЛ образца *por-Si* после травления в области неоднородного освещения (кривая 1) и без освещения (кривая 2). Те же спектры после удаления золота (кривые 1' и 2'). $\lambda_{\text{ex}} = 404 \text{ нм}$.

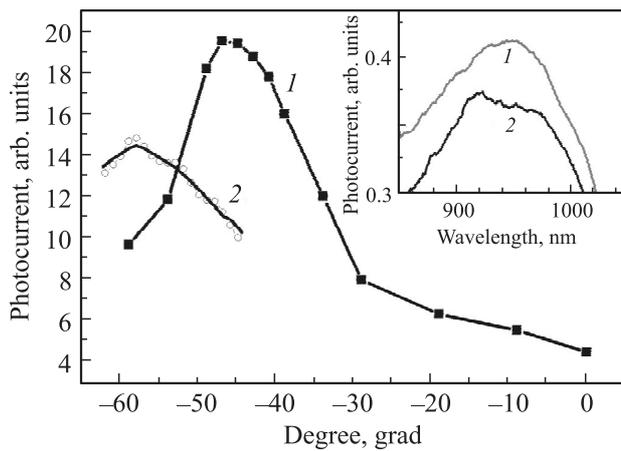


Рис. 6. Угловые зависимости фотоответа трехслойной структуры с ДР ($\nu = 428 \text{ мм}^{-1}$) при возбуждении светом лазеров с длиной волны, нм: 633 (кривая 1) и 404 (кривая 2). На вставке — часть спектральной зависимости той же структуры при разных углах падения света, град.: 1 — 0, 2 — 40.

(рис. 5). Этот сдвиг свидетельствует о подтравливании нанокристаллов и уменьшении их размеров. С этим же связано и увеличение интенсивности ФЛ, несмотря на наличие на поверхности образцов слоя осажденного золота. Удаление золота с поверхности *por*-Si дополнительно увеличивает интенсивность ФЛ (кривые 1' и 2' на рис. 5).

Пространственные частоты ДР, полученных на нанопористом кремнии, составляют до 700 мм^{-1} , что позволяет ожидать возбуждения поверхностных плазмон-поляритонов в видимом диапазоне длин волн падающего света.

Угловые зависимости фотоответа структур с композитной системой и ДР при возбуждении лазерными источниками света с разными длинами волн представлены на рис. 6. На полученных зависимостях наблюдаются резонансные пики фотоответа, расположенные симметрично относительно нуля, т.е. от нормального падения света (показана только одна половина угловой зависимости). При увеличении длины волны возбуждающего света пики смещаются в сторону меньших углов, причем именно такое смещение должно наблюдаться, если предполагать поляритонную природу этих пиков.

Как известно [10], условие возбуждения плазмон-поляритонной моды (ППМ) на границе металлической ДР с диэлектриком записывается как

$$K_p = K_0 \sin \theta_0 + mG$$

или

$$K_p = \frac{\omega}{c} \sin \theta_0 + mG, \quad K_0 = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (1)$$

где K_p — волновой вектор ППМ, θ_0 — угол падения, m — целое число (обычно единица), а $G = 2\pi/a$ — вектор ДР.

Полученные значения K_p можно сравнить с расчетными для гладкой границы полубесконечных сред в соответствии с выражением

$$K_p(\omega) = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}, \quad (2)$$

где ε_1 и ε_2 — диэлектрические проницаемости граничащих сред.

В системах воздух–металл–полупроводник в зависимости от шага ДР и длины волны возбуждающего света возможно возникновение ППМ на внешней или внутренней поверхности металлического слоя. При освещении структуры со стороны металла возбуждается так называемая быстрая ППМ, распространяющаяся по границе воздух–металл (в отличие от медленной моды с большим волновым вектором K_p , распространяющейся по границе металл–полупроводник и возбуждаемой обычно со стороны полупроводника). В этой работе основное внимание уделено возбуждению быстрой ППМ.

В таблице приведены данные о волновых векторах световой волны K_0 , векторов K_p (теор.), рассчитанных по формуле (2) для гладкой границы раздела воздух–золото, и векторов K_p (эксп.), полученных из угловых зависимостей, показанных на рис. 6. Значения диэлектрических проницаемостей золота взяты из [11].

Как видно из уравнений (1) и (2), на зависимостях фотоответа от длины волны также должны наблюдаться пики, обусловленные возбуждением ППМ: один при нормальном падении света, когда волновой вектор ППМ равен вектору ДР, и два при наклонном падении света под углом $\theta_0 > 0$. С увеличением угла θ_0 пики на спектральной кривой смещаются в разные стороны от положения пика при $\theta_0 = 0$. Для использованной в данной работе ДР ($\nu = 428 \text{ мм}^{-1}$, $G = 0.27 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$) расчетное значение резонансного пика при нормальном падении света лежит в ИК области спектра, но при углах $35\text{--}40^\circ$ один из пиков попадает в область чувствительности структуры. На вставке рис. 6 показана часть спектра фотоответа исследованной структуры при нормальном падении света (кривая 1) и при угле падения около 40° к нормали (кривая 2). На широкой полосе фотоответа при наклонном падении света появляется дополнительный пик, сдвигающийся в коротковолновую сторону с увеличением угла падения света и соответствующий положению возбужденного ППМ.

Механизм возникновения резонансного фотоответа при возбуждении ППМ обусловлен перераспределением мощности падающей световой волны. При возбуждении быстрой ППМ в системе воздух–металл–полупроводник с ДР на поверхности сплошного металлического

Волновые векторы K_0 , K_p (теор.) и K_p (эксп.)

Длина волны, нм	$K_0 \times 10^{-5}, \text{ см}^{-1}$	$K_p \times 10^{-5}, \text{ см}^{-1}$ (теор.)	$K_p \times 10^{-5}, \text{ см}^{-1}$ (эксп.)
404	1.559	2.466	1.59
633	0.9926	1.036	0.9956

слоя конечной толщины часть падающего излучения (при оптимальной глубине ДР — большая часть) преобразуется в ППМ, локализованную на внешней границе структуры. При этом значительно уменьшается интенсивность отраженной от металлической поверхности световой волны и увеличивается поглощение в металле. Поле ППМ спадает экспоненциально в металле; если толщина металлического слоя меньше глубины проникновения падающей световой волны в металл, то поле ППМ проникает в полупроводник и усиливает прошедшую туда часть падающей световой волны. Спектральная (или угловая) ширина резонансного пика определяется радиационными и нерадиационными потерями. Нерадиационные потери вызваны главным образом диссипацией ППМ в металлической пленке. Радиационные потери связаны с переизлучением ППМ вследствие наличия регулярной и нерегулярной шероховатостей поверхности, а также из-за проникновения волны ППМ в полупроводник. Надо отметить, что, вследствие высокого показателя преломления полупроводника, на границе с полупроводником затухающая ППМ преобразуется в излучательную с последующим поглощением в полупроводнике и преобразованием в фототок. Надо отметить также, что с увеличением длины волны параметры резонанса улучшаются.

Наша структура далека от идеальной регулярно профилированной системы металл — полупроводник. Даже если рассматривать *por-Si* как широкозонный полупроводник (ансамбль квантовых точек), то говорить о наличии сплошной металлической пленки определенной толщины затруднительно. При осаждении золота из раствора образуется, скорее всего, островковая пленка, причем расположенная не на поверхности, а в объеме пористого слоя. Экспериментальные значения волнового вектора ППМ сильно отличаются от расчетных для сплошной и гладкой границы раздела (см. таблицу). Это свидетельствует прежде всего о „плохом“ состоянии металла и, возможно, об особенностях, связанных со структурой композитной системы — смеси из частиц металла, кремния, оксида кремния и большого количества воздушных пор разного размера и направления. Большие ширины пиков на угловых зависимостях и небольшое усиление фотоответа на спектральных зависимостях обусловлены большими радиационными и нерадиационными потерями в системе. Неоднородная островковая пленка золота характеризуется большими нерадиационными потерями, а ее недостаточная толщина приводит к радиационным потерям.

Однако надо отметить, что, несмотря на далеко не оптимальные условия возбуждения ППМ, угловая зависимость фотоответа при $\lambda = 633$ нм характеризуется четырехкратным усилением в резонансе.

4. Заключение

1. Реализован метод химического травления кремния в присутствии соединений золота, обеспечивающий

одновременное образование нанопористого кремния и осаждение частиц металла в его объеме. Полученная композитная система обладает фотолюминесценцией в видимой области спектра.

2. Показано, что при неоднородном освещении поверхности кремния *n*-типа процессы образования нанопористого слоя кремния и осаждения золота интенсивнее идут в освещенных местах, что подтверждает преобладание коррозионного механизма травления [9].

3. При травлении кремния в поле интерферирующих лазерных лучей (интенсивность освещения образца синусоидально меняется вдоль его поверхности) образующаяся композитная система „нанопористый кремний–металл“ приобретает периодический синусоидальный рельеф и соответственно свойства дифракционной решетки.

4. В фоточувствительной трехслойной структуре, состоящей из монокристаллической кремниевой подложки, толстого слоя пористого кремния и композитного слоя с дифракционной решеткой, имеет место возбуждение поверхностных плазмон-поляритонов. На угловых и спектральных зависимостях фотоответа наблюдаются резонансные пики, поведение которых (зависимость от параметров ДР, длины волны и углов падения света) однозначно определяется возбуждением поверхностных плазмон-поляритонных мод.

5. Полученные значения волновых векторов ППМ меньше расчетных значений волновых векторов ППМ на границе воздух–металл, что связано, скорее всего, с недостаточным количеством и островковой природой осажденного золота.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 14-02-31576, гранта президента РФ „Ведущие научные школы“ № НШ 347.2014.2, программы Отделения физических наук Российской академии наук „Физика новых материалов и структур“.

Список литературы

- [1] Ju.S. Biteen, D. Pacifici, N.S. Lewis, H.A. Atwater. *Nano Lett.*, **5** (9), 1768 (2005).
- [2] S. Pillai, K.R. Catchpole, T. Trupke, M.A. Green. *J. Appl. Phys.*, **101**, 093 105 (2007).
- [3] K. Matsuhisa, M. Fujii, K. Imakita, S. Hayashi. *J. Luminesc.*, **132**, 1157 (2012).
- [4] J.B. Khurgin, G. Sun, R.A. Soref. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 021 120 (2008).
- [5] S.-K. Kim, C.-H. Cho, B.-H. Kim et al. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 183 108 (2009).
- [6] G. Sun, J.B. Khurgin, R.A. Soref. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 101 103 (2009).
- [7] P. Gorostiza, R. Díaz, M.A. Kulandainathan et al. *J. Electroanalytical Chemistry*, **469**, 48 (1999).
- [8] О.С. Кен, Д.А. Андроников, Д.А. Явсин, А.В. Кукин, С.Н. Данилов, А.Н. Смирнов, О.М. Сресели, С.А. Гуревич. *ФТП*, **48** (11), 1555 (2014).
- [9] *Semiconductor technology: processing and novel fabrication techniques*, eds. M. Levinstein, M. Shur (1997) Chap. 8.

- [10] *Поверхностные поляритоны*. под ред. В.М. Аграновича, Д. Миллса (М.: Наука, 1985).
- [11] P.B. Johnson, R.W. Christy. Phys. Rev. B, **6** (12), 4370 (1972).

Редактор А.Н. Смирнов

Surface plasmon-polariton in a porous silicon–gold composite system

J.S. Vainshtein, D.N. Goryachev, O.S. Ken, O.M. Sreseli

loffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract A composite system of silicon quantum dots and nanoparticles of gold with periodically varying surface properties (i. e., which acts as a diffraction grating) were produced by one-step metal-assisted chemical etching. Spectral and angular dependences of photoresponse of a structure formed by the composite system on a crystalline silicon substrate were investigated. Photoresponse peaks were observed, which behavior (dependences on parameters of the diffraction grating, wavelength and angle of incidence of light) is attributed to excitation of the plasmon-polariton modes on the surface of the composite system with the diffraction grating. Meanwhile, the obtained values of the plasmon-polariton wave vectors are smaller than those calculated for plasmon-polaritons excited at the interface between air and metal (Au) diffraction grating.