

ЭЛЛИПСОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ОКСИДА КРЕМНИЯ, ЗАПОЛНЕННЫХ НЕМАТИЧЕСКИМ ЖИДКИМ КРИСТАЛЛОМ

Введение

Композитные материалы с жидкими кристаллами (ЖК) исследуются уже более ста лет, начиная с изучения сверхмикрометровых капель нематика в изотропной среде [1]. В середине 1980-х годов в этом направлении начался новый период в связи с открытием новых композитных материалов, нашедших применение в управляемых электро- и термооптических рассеивающих окнах, плоско-панельных дисплеях, голографии, оптических сетях и вычислительных системах. В этих материалах молекулы ЖК заключены в полимерных или пористых структурах, поэтому силы поверхностного якорения и объемного упорядочивания одновременно влияют на критические температуры и межфазовые переходы, образование стабильных конфигураций директора, ориентационные, гидродинамические и другие свойства ограниченного ЖК. До настоящего времени поведение ЖК в различных пористых матрицах, таких как полимерная мембрана Nuclepore, мембрана Anopore из оксида алюминия, стекло Vycor и другие, с порами различных форм и размеров исследовалось с помощью различных экспериментальных техник [2]: тепловая калориметрия, ядерный парамагнитный резонанс, диэлектрическая спектроскопия, поляризационная микроскопия, динамическое рассеяние света и др.

Пористый кремний (ПКр), получаемый электрохимическим травлением [3], оказался перспективным материалом-носителем для создания управляемых оптоэлектронных устройств [4] благодаря простоте изготовления пористых матриц с требуемой геометрией и спектральными характеристиками, а также их совместимости с технологиями кремниевой микроэлектроники. Поскольку пленка ПКр имеет толщину всего несколько микрометров, большая часть вышеперечисленных техник не подходит для ее исследования. Анализ композита ПКр-ЖК осложнен тем, что как матрица, так и внедренный ЖК, обладают анизотропной природой. Тем не менее, современная техника изучения тонких пленок - спектроскопическая эллипсометрия – может дать необходимую информацию о количестве внедренного ЖК и преимущественной ориентации его директора внутри пор [5].

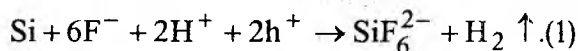
Данная работа посвящена эллипсометрии пленок пористого кремния и пористого оксида кремния (ПОкр), заполненных нематическим ЖК. Сначала дан краткий экскурс в физику пористого кремния и описан метод изготовления пленок ПКр, их оксидирования и заполнения ЖК. Далее представлены результаты эллипсометрии образцов ПКр и ПОкр, вначале пустых, затем заполненных широко применяемой нематической жидкокристаллической смесью E7. Эффективные обыкновенный и необыкновенный показатели преломления ЖК в порах найдены из экспериментальных данных с использованием приближения эффективной среды (ПЭС) для анизотропного композитного материала. Проведено сравнение полученных температурных зависимостей показателей преломления ЖК в ограниченной геометрии с аналогичными зависимостями для ЖК в массивной ячейке.

Изготовление образцов и заполнение их жидким кристаллом

Пористый кремний был открыт в 1950-х годах во время попыток провести электрополировку кремния в плавиковой кислоте [6], [7]. При низких плотностях тока, как и при высоких концентрациях электролита, вместо электрополировки наблюдается образование микроскопических пор. В начале 1990-х годов была открыта люминесценция ПКр в видимом диапазоне при комнатной температуре [8], [9]. Возможность создания оптоэлектронных устройств на основе ПКр вызвала огромный интерес исследователей. Между тем, многие применения ПКр находятся на стадии разработки. Большинство из них основано на морфологии ПКр.

ПКр образуется при электрохимическом травлении подложек из кристаллического кремния в растворах на основе HF [3]. Подложка служит анодом; ее задняя сторона прижимается к алюминиевой пластине, тогда как передняя уплотняется нерастворимым кольцом и помещается в электролит. Катод изготавливается из платины или другого устойчивого к кислоте проводящего материала. Когда к подложке в растворе прикладывается потенциал, в системе индуцируется электрический ток.

Единственной важной реакцией с переносом заряда в системе Si/HF является уменьшение количества воды с последующим выделением газообразного водорода. Растворение кремния происходит только при поляризации анода. Точная химия процесса все еще является предметом дискуссий, однако установлено, что дырки h^+ необходимы на начальных стадиях как для электрополировки кремния, так и для формирования пор. Механизм анодирования можно представить в виде упрощенной реакции:



Тепло и свет ускоряют образование электронно-дырочных пар в подложке и влияют на процесс растворения. В кремнии *p*-типа имеется избыток дырок, поэтому он может растворяться и в темноте, тогда как в случае кремния *n*-типа дырки являются неосновными носителями и для травления подложку необходимо освещать.

В связи с квантовыми ограничениями в тонких стенках кремния электрохимическое травление происходит только на концах пор [9]. Поэтому поры растут вглубь подложки в соответствии с ориентацией ее кристаллических плоскостей. Чаще всего используют кремниевые подложки с ори-

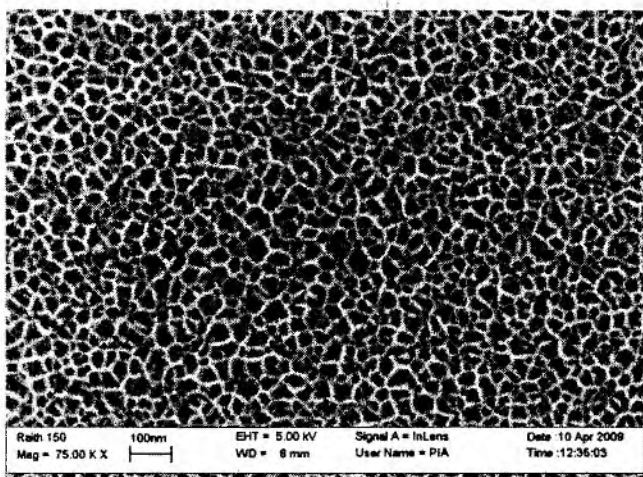


Рис. 1

ентация $\langle 100 \rangle$, в которых при травлении образуются квазицилиндрические поры, перпендикулярные поверхности подложки [3].

Морфология ПКр зависит от типа и концентрации примесей в кремнии и от параметров электрохимического травления. Данные подложка и электролит обычно позволяют получить только один тип пористой структуры. Нормативы Международного союза теоретической и прикладной химии дают следующую классификацию [3]: поры диаметром менее 2 нм характерны для микропористого кремния, в пределах 2–50 нм – мезопоры, диаметр макропор более 50 нм. Сильно легированный кремний *p*- или *n*-типа при анодировании в водных растворах HF обычно образует мезопоры диаметром 20–50 нм. В случае слабо легированного кремния *p*-типа размеры пор находятся в пределах 1–5 нм. Электрохимическое травление подложек *n*-типа в темноте (при слабом легировании) или с освещением (среднее легирование) приводит к образованию макропор диаметром порядка микрона [10].

Важнейшим параметром ПКр является пористость, определяемая как доля пустоты в пористом слое. Пористость непосредственно зависит от условий анодирования и может быть измерена путем гравиметрического [3] или эллипсометрического анализа пористых слоев. Здесь использовалась эллипсометрическая техника, которая будет описана ниже.

В данной работе пористые структуры изготавливались из сильно легированных кремниевых подложек *p*+-типа с удельным сопротивлением 0.01 Ом/см и толщиной 400 мкм. Анодирование проводилось в растворе плавиковой кислоты (50% HF:C₂H₅OH = 3:7) в темноте при комнатной температуре. Электрохимическое травление квазилинейно только на коротких промежутках времени [3], поскольку в зоне травления накапливаются продукты реакции, изменяя концентрацию электролита. В связи с этим, в нашей установке электрический

ток подавался импульсами по 0.2 с, разделенными паузами по 5 с. Полученные пористые структуры были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа с автоэмиссионной пушкой (SEM-FEG Gemini 300, Carl Zeiss). Как видно на рис. 1, вытравленные поры имеют средний диаметр 50 нм, соответствующий границе между мезо- и макропорами. Такие поры очень удобны для создания на основе ПКр управляемых устройств оптоэлектроники ближнего ИК диапазона: они достаточно широкие для заполнения веществами вроде жидких кристаллов, и в то же время диаметр пор много меньше рабочей длины волны, поэтому можно пренебречь рассеянием и моделировать распространение света в пористой структуре с использованием ПЭС.

Пористому кремнию свойственна высокая химическая активность. Под воздействием окружающего воздуха структура становится частично оксидированной и ее оптические свойства изменяются. Для устранения этой проблемы используют термическое оксидирование. Такую обработку также используют для расширения диапазона применения устройств на основе ПКр: в отличие от пористого кремния пористый оксид прозрачен и в видимом диапазоне [11]. При оксидировании происходит частичное или полное замещение кремния в стенках оксидом SiO₂, который также изотропно нарастает внутрь поры и сокращает ее объем. В соответствии с [11], объемная доля SiO₂ в стенках, вдвое больше доли оксида, выросшего внутрь поры. ПКр обычно оксидируют в чистом кислороде за два шага. Первый шаг – преоксидирование – производится при низкой температуре (300–400°C) и необходим для выборочного оксидирования кремния на поверхности и облегчения проникновения оксида в стенки пор. Кроме того, преоксидирование снижает повреждение текстуры материала во время второго, высокотемпературного (800–900°C) шага оксидирования [12].

Заполнение образцов ПКр и ПОКр жидкокристаллической смесью E7 производилось в вакууме при температуре выше точки просветления ЖК [4]. Внутри специальной вакуумной камеры находится пипетка с ЖК и образец пористой пленки, лежащий на нагревательной пластине с программным управлением. Температура пластины повышается до 80°C, затем камера откачивается до давления около 1 мм рт. ст. При таких условиях воздух и влага уходят из пор и жидкого кристалла. Затем поверхность образца полностью покрывается слоем ЖК. Нагреваясь, жидкий кристалл переходит в изотропное состояние, становится менее вязким и легко заполняет поры под действием капиллярных сил. Примерно через 5 часов клапан вакуумной камеры открывается, атмосферное давление заталкивает ЖК в поры, обеспечивая отличное заполнение образца. После этого нагреватель отключается, жидкий кристалл остывает и возвращается в нематическую фазу, в порах устанавливается равновесная конфигурация директора.

Эллипсометрия образцов ПКр и ПОКр, заполненных E7

Стандартная спектроскопическая эллипсометрия основана на измерении двух физических величин: относительного изменения амплитуды, Ψ , и относительного изменения фазы, Δ , светового сигнала при взаимодействии со слоистой структурой [14]. Эти два параметра связаны с коэффициентами отражения (или пропускания), отнесенными к оптическому отклику от поверхности: спектры Ψ и Δ зависят от показателей преломления слоев, их толщин и, в случае анизотропных пленок, ориентации их оптических осей (естественно, они зависят и от любого физического параметра, влияющего на оптические свойства материала, например, от температуры).

Для анизотропных сред применяется обобщенная спектроскопическая эллипсометрия (ОСЭ), использующая формализм матрицы Джонса 2×2 . Таким образом можно обобщить параметры Ψ и Δ для случая, когда изменение происходит в поляризации света. Шесть параметров ОСЭ связаны с матрицами Джонса для отраженного \mathbf{J}^r или прошедшего \mathbf{J}^t луча следующими уравнениями:

$$\tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{J_{pp}}{J_{ss}}; \quad \tan \Psi_{sp} \cdot e^{i\Delta_{sp}} = \frac{J_{sp}}{J_{ss}}; \quad \tan \Psi_{ps} \cdot e^{i\Delta_{ps}} = \frac{J_{ps}}{J_{pp}}, \quad (2)$$

где $\mathbf{J} = \mathbf{J}^r, \mathbf{J}^t$; $\mathbf{J}^r = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{sp} \\ r_{ps} & r_{ss} \end{pmatrix}$; $\mathbf{J}^t = \begin{pmatrix} t_{pp} & t_{sp} \\ t_{ps} & t_{ss} \end{pmatrix}$; $r_{pp}, r_{ss}, r_{ps}, r_{sp}$ ($t_{pp}, t_{ss}, t_{ps}, t_{sp}$) – коэффициенты отражения (пропускания) для p -, s - и кроссполяризации соответственно.

Чтобы получить численные значения искомых параметров образца, необходимо создать его оптическую модель и задать процедуру подгонки, которая приводит в соответствие данные, генерируемые моделью, и экспериментальные результаты. Среднеквадратическая ошибка, равная измеренной разнице между данными эксперимента и модели, является показателем качества используемой модели.

В связи с неоднородностью, присущей структуре пористого кремния в плоскости слоя, широко применяется оптическая модель с использованием ПЭС Брюггемана [13]. Пористый кремний, полученный электрохимическим травлением, содержит анизотропно расположенные нити и поры. Поэтому необходимо обобщить изотропное ПЭС, чтобы учесть двулучепреломление, обусловленное формой пор. Влияние формы пор можно исследовать с помощью переменных деполяризующих факторов L_i для эллиптических полостей (i обозначает проекции на главные оси эллипсоида x, y и z). Для Si подложки с ориентацией $\langle 100 \rangle$ деполяризующие факторы удовлетворяют соотношениям: $L_x = L_y = L_{xy}$ и $L_z + 2L_{xy} = 1$ (ось z перпендикулярна плоскости подложки). Компоненты ϵ_i тензора эффективной диэлектрической проницаемости пленки ПКр вычисляются с помощью обобщенной формулы Брюггемана для двух сред [13]:

$$\frac{\epsilon_{\text{кремний}} - \epsilon_i}{\epsilon_i + L_i(\epsilon_{\text{кремний}} - \epsilon_i)} p_{\text{кремний}} + \frac{\epsilon_{\text{воздух}} - \epsilon_i}{\epsilon_i + L_i(\epsilon_{\text{Si}} - \epsilon_i)} (1 - p_{\text{кремний}}) = 0, \quad (3)$$

где $i = xy, z$; $\epsilon_{\text{кремний}}, \epsilon_{\text{воздух}}$ – диэлектрические проницаемости кремния и воздуха соответственно; $p_{\text{кремний}}$ – объемная доля кремния. Для полностью оксидированного образца $p_{\text{кремний}}$ нужно заменить объемной долей оксида кремния $p_{\text{оксид}}$.

Было изготовлено два однослойных образца пористого кремния, один из них полностью оксидировали. Образцы обмерили с помощью спектроскопического эллипсометра с переменным углом VASE® от J. A. Woollam Co. Inc. Для увеличения количества экспериментальных данных и, соответственно, повышения качества модели, измерение параметров ОСЭ производилось при нескольких значениях угла падения и на различных длинах волн в диапазоне от 500 до 1700 нм (детально процедура сбора данных описана в [5]). Все данные были проанализированы с помощью программного обеспечения к эллипсометру WVASE32® [14], в результате были получены значения показателей преломления, толщин и объемных долей компонентов среды.

Эллипсометрия образцов до заполнения ЖК позволила найти значения параметров пористых матриц. Образцы заполнили E7, далее поверхность пористых слоев была очищена от ЖК потоком чистого азота. Управление температурой заполненных образцов осуществлялось специальной нагревательной камерой от CaLCTec S.R.l. с микропроцессором, обеспечивающим стабильность температуры и точность 0.1°C.

Для моделирования незаполненных образцов использовалось уравнение (3). Путем подгонки найдены толщины слоев, объемные доли материалов пористых матриц и значения деполяризационных факторов: $h = 874 \pm 4$ нм, $p_{\text{кремний}} = 15.7 \pm 0.1\%$, $L_{xy} = 0.356 \pm 0.002$ и $L_z = 0.288 \pm 0.002$ для образца пористого кремния; и $h = 423.5 \pm 4$ нм, $p_{\text{оксид}} = 37.0 \pm 0.2\%$, $L_{xy} = 0.37 \pm 0.02$ и $L_z = 0.26 \pm 0.02$ для пористого оксида. Полученные показатели преломления n_{xy} и n_z анизотропных слоев показаны пунктиром на рис. 2, а, б для образцов ПКр и ПОКр соответственно.

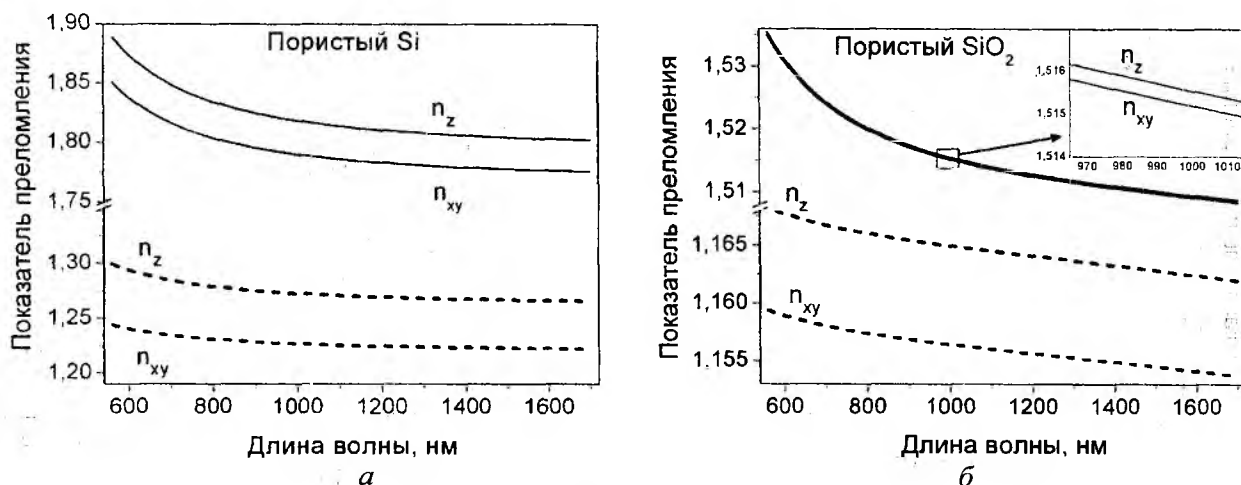


Рис. 2

Очевидно, анизотропия матрицы ПКр значительно выше, чем у ПОКр (0.05 к 0.009 на длине волны 600 нм). Это объясняется тем, что в образце ПОКр контраст между показателями преломления стенки поры и воздуха существенно меньше, чем в случае ПКр.

Показатели преломления пористых слоев с E7 в изотропной фазе были вычислены, используя уравнение (3) и параметры модели для пустых образцов, заменив при этом показатель преломления воздуха на соответствующие значения для изотропного ЖК (сплошные линии на рис. 2). Дисперсионная кривая для E7 при 60°C экстраполирована из данных работы [15].

Заполнение образцов приводит к уменьшению их анизотропии до 0.03 и 0.0004 для ПКр и ПОКр соответственно. Следует отметить, что анизотропия заполненного образца ПКр все еще высока, тогда как в образце ПОКр ею можно пренебречь, поскольку контраст показателей преломления компонентов среды очень низок, и разница сравнима с погрешностью вычислений в WVASE32®.

Как уже было указано, показатели преломления ЖК необходимо найти с помощью процедуры подгонки. Поэтому параметры модели для пустой матрицы должны быть фиксированы при анализе заполненного образца. Иначе сильная корреляция между параметрами матрицы и ЖК приведет к неконтролируемой погрешности при вычислении показателей преломления ЖК. Анизотропия формы пористой матрицы в заполненном образце ПКр достаточно высока, она вносит вклад в результат вычисления показателей преломления композитной среды наравне с анизотропией нематического ЖК. Вклады этих компонентов невозможно различить, поэтому процедура подгонки не позволяет найти реальные значения показателей преломления нематического ЖК, заключенного в пленке пористого кремния.

Поскольку анизотропия оксидированного образца пренебрежимо мала, появляется возможность определить показатели преломления E7 в пленке ПОКр. В общем случае ЖК заполняет пористую матрицу неполностью [5], то есть композит содержит SiO₂, воздух и ЖК. Поэтому была использована формула Брюггемана для трех сред [13]:

$$\frac{\epsilon_{\text{оксид}} - \epsilon_i}{\epsilon_{\text{оксид}} + 2\epsilon_i} p_{\text{оксид}} + \frac{\epsilon_{\text{воздух}} - \epsilon_i}{\epsilon_{\text{воздух}} + 2\epsilon_i} p_{\text{воздух}} + \frac{\epsilon_{\text{ЖК},i} - \epsilon_i}{\epsilon_{\text{ЖК},i} + 2\epsilon_i} p_{\text{ЖК}} = 0, \quad (4)$$

где $p_{\text{воздух}}$, $p_{\text{ЖК}}$ – объемные доли воздуха и ЖК в среде соответственно; $\epsilon_{\text{ЖК},i}$ – эффективная диэлектрическая проницаемость ЖК в порах. Здесь анизотропия жидкого кристалла проявляется в различии значений $\epsilon_{\text{ЖК},xy}$ и $\epsilon_{\text{ЖК},z}$.

Использование в оптической модели уравнения (4) дает значение объемной доли оксида $38 \pm 0.2\%$, очень близкое к результату вычислений с помощью уравнения (3) (отличие всего на 1%). Содержание ЖК равно $58.4 \pm 0.2\%$, что соответствует 94 % от объема пор.

Полученные зависимости показателей преломления E7 от температуры для двух значений длины волны λ приведены на рис. 3.

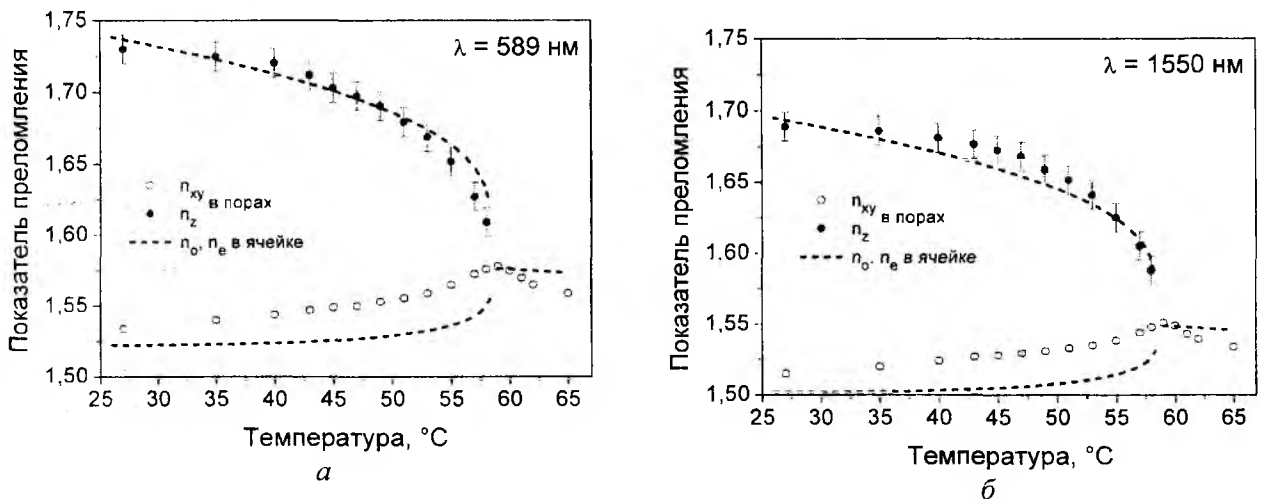


Рис. 3

Для сравнения на рис. 3 пунктиром показаны температурные зависимости обыкновенного n_o и необыкновенного n_e показателей преломления E7 в массивной ячейке, экстраполированные из данных работы [15]. Просветление E7 в пористой пленке наступает при той же температуре, что и в массивной ячейке. При температурах ниже точки просветления зависимости n_{xy} и n_z воспроизводятся при нагревании или охлаждении. Однако, если ЖК становится изотропным, ранее полученные данные не воспроизводятся при охлаждении, и наблюдается значительное уменьшение показателя преломления. Это объясняется тем, что ЖК в изотропной фазе необратимо вытекает из пор.

Обнаружено, что n_z нематика E7, заключенного в образце ПОКр, близко к значению необыкновенного показателя преломления для ячейки (причем на длине волны 589 нм совпадение лучше). Однако погрешности измерений n_z и n_e достаточно большие. Зависимость n_{xy} возрастает, что свидетельствует о преимущественно осевой ориентации молекул ЖК в порах. В то же время, значения n_{xy} превышают n_o . Следовательно, значительная часть молекул наклонена к оси поры, и конфигурация директора ЖК близка к исчезающе-радиальной, наблюдаемой ранее в макропорах диаметром более микрона [10].

Заключение

Проведено исследование тонких пористых пленок, полученных путем электрохимического травления кремниевых подложек и заполненных нематической жидкокристаллической смесью E7. Спектроскопическая эллипсометрия использована для получения информации о количестве, эффективных обыкновенном и необыкновенном показателях преломления и преимущественной ориентации жидкого кристалла в пористой среде.

Пустая пленка пористого кремния имеет довольно высокую анизотропию, и после заполнения изотропным жидким кристаллом анизотропия полученного композита все еще велика. В результате анизотропия матрицы затрудняет измерение показателей преломления E7 в пористом кремнии. Однако эллипсометрия оказалась успешной при анализе жидкого кристалла в полностью оксидированном образце. Сравнительно небольшая анизотропия пористого оксида кремния уменьшается в 20 раз после заполнения жидким кристаллом благодаря низкому контрасту показателей преломления SiO_2 и E7. Таким образом, считаем пористый носитель изотропным и находим показатели преломления внедренного анизотропного жидкого кристалла. Сравнение полученных данных с показателями преломления E7 в массивной ячейке указывает на то, что молекулы жидкого кристалла в поре ориентированы наклонно к ее оси. Точка просветления E7 в пленке мезопористого кремния совпадает со значением для массивной ячейки.

- Список литературы:** 1. *Lehmann O.* Flüssige Kristalle. W. Engelmann. Leipzig. 1904 2. *Crawford G. and Zumer S.* Liquid Crystals in Complex Geometries. Taylor & Francis Ltd. 1996 3. *Canham L.* Properties of Porous Silicon. Inspec/IEE. London. 1997 4. *Tkachenko G.V., Tkachenko V., De Stefano L. and Sukhoivanov I.A.* Tunable NIR filter based on a free-standing porous silicon film containing nematic liquid crystal // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. 2009. V. 11, P. 105106-1 – 105106-7 5. *Marino A., Abbate G., Tkachenko V., Rea I., De Stefano L. and Giocondo M.* Ellipsometric study of liquid crystal infiltrated porous silicon // Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2007. V. 465, P. 359-370 6. *Uhlir A.* Electrolytic shaping of germanium and silicon // The Bell System Technical Journal. 1956. V. 35, P. 333-347 7. *Turner D.* Electropolishing silicon in hydrofluoric acid solutions // Journal of the Electrochemical Society. 1958. V. 105, P. 402-408 8. *Canham L.* Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers // Applied Physics Letters. 1990. V. 57, P. 1046-1048 9. *Lehmann V. and Gösele U.* Porous silicon formation: a quantum wire effect // Applied Physics Letters. 1991. V. 58, P. 856 10. *Leonard S., van Driel H., Busch K., John S., Birner A., Li A., Muller F., Gösele U. and Lehmann V.* Attenuation of optical transmission within the band gap of thin two-dimensional macroporous silicon photonic crystals // Applied Physics Letters. 1999. V. 75, P. 3063-3065 11. *Pirasteh P., Charrier J., Soltani A., Haesaert S., Haji L., Godon C. and Errien N.* The effect of oxidation on physical properties of porous silicon layers for optical applications // Applied Surface Science. 2006. V. 253, P. 1999-2002 12. *Pap A., Kordás K., Tóth G., Levoska J., Uusimäki A., Vähäkangas J., Leppävuori S. and George T.* Thermal oxidation of porous silicon: study on structure // Applied Physics Letters. 2005. V. 86, P. 041501-1 – 041501-3 13. *Spanier J. and Herman I.* Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films // Physical Review B. 2000. V. 61, P. 10437-10450 14. *Woollam J., Johs B., Herzinger C., Hilfiker J., Synowicki R. and Bungay C.* Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry (VASE), Part I: Basic Theory and Typical Applications // Proceedings of Optical Metrology. 1999. CR72, P. 3-28 15. *Li J., Wu S., Brugioni S., Meticci R. and Faetti S.* Infrared refractive indices of liquid crystals. Journal of Applied Physics. 2005. V. 97, P. 073501-1 – 073501-5

Харьковский национальный
университет радиотехники

Поступила в редколлегию 11.01.2010