

## ФИЗИКА ТВЁРДОГО ТЕЛА

УДК 539.216.2 + 539.23 + 535.37

### ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МИКРОРЕЗОНАТОРА ФАБРИ–ПЕРО С АКТИВНЫМ СЛОЕМ $\text{SiO}_x$ , СОДЕРЖАЩИМ НАНОКРИСТАЛЛЫ КРЕМНИЯ

© 2014 г.

*А.В. Еришов, Д.А. Грачев, И.А. Карabanова*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

ershov@phys.unn.ru

*Поступила в редакцию 29.11.2013*

Представлены результаты по модификации спектра фотолюминесценции массивов нанокристаллов кремния диаметром  $\sim 3$  нм в слое диоксида кремния путем применения его в качестве активной среды плоского резонатора Фабри–Перо с многослойными интерференционными брэгговскими отражателями. Массивы нанокристаллов были сформированы путем высокотемпературного отжига многослойных нанопериодических структур  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ , полученных вакуумным испарением из отдельных источников. Продемонстрированы эффекты сужения спектра излучения до 25 нм и многократное увеличение интенсивности излучения вдоль оси резонатора.

*Ключевые слова:* микрорезонатор, нанокристаллы кремния, многослойные нанопериодические структуры, брэгговский отражатель, многослойные интерференционные зеркала.

#### Введение

Современное состояние кремниевой микроэлектроники таково, что для дальнейшего ее развития необходим качественный переход к интегральной оптоэлектронике. Реализация внутри одного чипа электронных и оптоэлектронных элементов в едином планарном технологическом процессе позволит решить проблему локального роста температуры, приведет к увеличению степени интеграции и снижению стоимости конечного устройства.

Возможным решением проблемы повышения излучательной эффективности непрямого кремния считается [1] переход к нульмерной его геометрии, т.е. переход от «объемного» кремния к нанокристаллическому. Последний проявляет интенсивную люминесценцию при комнатной температуре в диапазоне длин волн 650–850 нм [1]. Столь широкий ( $\sim 200$  нм) диапазон люминесценции нанокристаллов кремния (НК Si), вызванный дисперсией их размеров в ансамбле, затрудняет прикладное использование наносистемы в качестве активной среды светодиодов. Сужение полосы люминесценции, как известно (см., например, [2]), возможно с помощью резонаторных структур, простейшей из которых можно считать плоский микрорезонатор Фабри–Перо. Попытки формирования таких резонаторных структур с активной средой

из НК Si в  $\text{SiO}_2$  уже предпринимались, в частности с нанопористым кремнием [3], с многослойными наносистемами  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ , полученными магнетронным распылением [4, 5] или методом химического осаждения из газовой фазы [6].

В работе [7] мы показали возможность получения наносистем НК Si в  $\text{SiO}_2$  несколько другим способом. Было проведено формирование вертикально упорядоченных массивов НК Si в матрице стехиометрического диоксида кремния путем высокотемпературного ( $1100^\circ\text{C}$ ) отжига многослойных (до 60 слоев) нанопериодических (период до 10 нм) структур  $\alpha\text{-SiO}_x/\text{SiO}_2$ , полученных испарением из отдельных источников. Было найдено, что формируемые НК Si круглой формы расположены упорядоченно в направлении роста многослойных нанопериодических структур (МНС) после отжига, их средний диаметр может задаваться толщиной исходных слоев  $\text{SiO}_x$ , а их поверхностная плотность значительна ( $\sim 10^{12}$  см $^{-2}$ ). Структуры обладали интенсивной фотолюминесценцией при комнатной температуре в области 650–850 нм в зависимости от среднего размера нанокристаллов, а характерная полуширина световой эмиссии была около 200 нм.

В данной работе мы сообщаем об экспериментальной попытке модификации спектров фотолюминесценции (ФЛ) массивов нанокри-

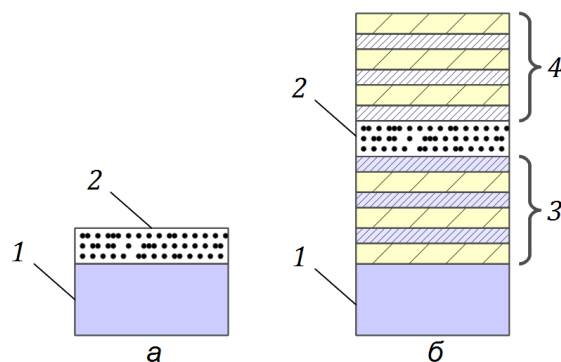


Рис. 1. Схема исследуемых структур: а – отдельный слой SiO<sub>2</sub> с массивами НК Si, б – микрорезонатор; 1 – подложка, 2 – активный слой, 3 – внутренний РБО Si/SiO<sub>2</sub>, 4 – внешний РБО ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>

сталлов кремния в матрице SiO<sub>2</sub> путем применения его в качестве активной среды плоского резонатора Фабри–Перо с многослойными интерференционными распределенными брэгговскими отражателями (РБО).

#### Методика эксперимента

Для проведения исследований экспериментально были приготовлены два типа люминесцентных структур с активным слоем SiO<sub>2</sub>, содержащим вертикально упорядоченные массивы НК Si, схематическое изображение которых представлено на рисунке 1. Первый тип представляют образцы активного слоя НК Si в SiO<sub>2</sub>, сформированные на отдельных подложках кремния КДБ-12 (100). Второй тип – тот же самый активный слой НК Si в SiO<sub>2</sub>, помещенный в микрорезонатор – между двумя многослойными интерференционными зеркалами. Активный слой формировался путем нанесения многослойных нанопериодических структур  $a$ -SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> методом испарения в вакууме из отдельных источников при условиях, детально описанных в [7]. Оба типа структур были получены в едином цикле на подложке из кремния (рисунок 1а) и на кремниевой подложке с интерференционным («внутренним») зеркалом (рисунок 1б). Затем все образцы отжигались в атмосфере азота при 1100°C в течение двух часов для формирования вертикально упорядоченных массивов нанокристаллов кремния, как это было показано в [7]. Завершающим этапом создания микрорезонаторной структуры было напыление на поверхности отожженной МНС «наружного» (или «внешнего») интерференционного зеркала (рисунок 1б). Таким образом, внутреннее и наружное интерференционные зеркала играли роль распределенных брэгговских отражателей микрорезонатора Фабри–Перо.

Исходная МНС  $a$ -SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> представляла собой структуру из 56 чередующихся слоев со

средней толщиной  $a$ -SiO<sub>x</sub> ~ 4.4 нм, а слоев SiO<sub>2</sub> ~ 4.0 нм. Согласно экспериментальным данным по высокоразрешающей электронной микроскопии, приведенным в [7], МНС с такой толщиной SiO<sub>x</sub> после отжига при 1100°C дают массивы НК Si со средним диаметром  $3.0 \pm 1.0$  нм. Структуры обладали характерной световой эмиссией при 750–800 нм, в связи с чем оптическая толщина активного слоя в обоих типах структур была одинаковой и составила ~ 400 нм, что было не меньше полуволновой длины для резонатора.

Внутреннее интерференционное зеркало представляло собой девятислойную чередующуюся комбинацию из слоев с высоким и низким показателями преломления:  $a$ -Si ( $n = 3.5$ ) и SiO<sub>2</sub> ( $n = 1.46$ ) четвертьволновой оптической толщины (~ 200 нм) с расчетным коэффициентом отражения  $R \geq 0.97$  на длине волны 800 нм (см., например, [8] и ссылки в ней). Внешнее зеркало РБО было выполнено также из 9 четвертьволновых слоев, но другой комбинации – диоксидов ZrO<sub>2</sub> ( $n = 1.98$ ) и SiO<sub>2</sub> ( $n = 1.45$ ), с расчетным коэффициентом отражения  $R \geq 0.55$ . Последняя комбинация использовалась из соображений обеспечения эффективной накачки микрорезонаторов через область длин волн короче коротковолновой границы области высокого отражения внешнего РБО [8]. Для контроля спектров отражения интерференционные зеркала формировались в едином цикле на отдельных кварцевых подложках-спутниках. Измерения спектров отражения зеркал и микрорезонаторов в целом проводили с помощью спектрофотометра Varian 5000 в диапазоне длин волн 400–1000 нм, используя штатную приставку отражения с углом падения 12.5° и свежеразобраный монокристаллический германий в качестве эталона.

Спектры ФЛ обоих типов структур измерялись в диапазоне длин волн 650–900 нм при возбуждении импульсным (с частотой 23 Гц и

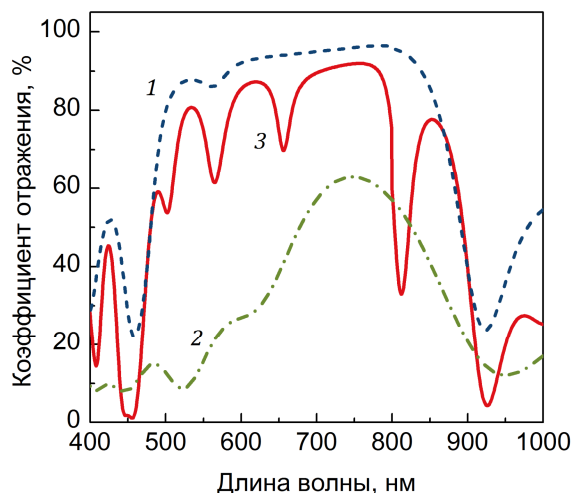


Рис. 2. Спектры отражения: 1 – внутреннего РБО  $a\text{-Si/SiO}_2$ , 2 – внешнего РБО  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ , 3 – структуры микрорезонатора в целом со стороны внешнего отражателя

длительностью 10 нс) Nd:YAG-лазером с рабочей длиной волны излучения 532 нм, угол накачки был около  $45^\circ$ . Микрорезонаторные структуры накачивались через внешний РБО. Сигнал ФЛ детектировался фотоумножителем ФЭУ-62 при использовании решеточного монохроматора SP-150 (Stanford Research Systems).

Определение диаграммы направленности люминесцентного излучения проводилось путем измерения спектра ФЛ в разных апертурных углах. Вариация апертурного угла в пределах  $\sim 15^\circ$  проводилась путем ступенчатого изменения окна ирисовой диафрагмы, расположенной между образцом и щелью монохроматора.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке 2 представлены спектры коэффициента отражения интерференционных многослойных зеркал в отдельности и структуры микрорезонатора в целом. Видим, что внутреннее зеркало  $a\text{-Si/SiO}_2$  имеет довольно широкую область высокого отражения от 500 до 850 нм. Это является характерным для такого типа оптических покрытий [8] при применении столь сильно отличающихся по величине показателя преломления материалов. В области длин волн 750–800 нм – ожидаемого максимума интенсивности ФЛ от нанокристаллов Si в матрице  $\text{SiO}_2$  – внутреннее зеркало имеет величину  $R \geq 95\%$ , что позволяет считать его «глухим» для данных длин волн. Спектры отражения наружного РБО (кривая 2 рис. 2) свидетельствуют о том, что на длине волны 750–800 нм он полупрозрачен и  $R \approx 60\%$ . Отметим, что в области накачки лазером на алюмоиттриевом гранате с неодимом (532 нм) коэффициент отражения внешнего зеркала менее 10%, что должно обес-

печить эффективную накачку фотолюминесценции микрорезонатора.

Пассивные оптические свойства микрорезонатора в целом представлены на рисунке 2 линией 3. Видим, что в области высокого отражения внутреннего зеркала (кривая 1) максимальные уровни коэффициента отражения микрорезонатора (кривая 3) ниже ( $\sim 90\%$ ). Это свидетельствует о некоторой неоптимальности выбора конструкции обоих РБО, поскольку, согласно [4, 5], для высокой добротности резонатора необходимо, чтобы отражение системы было максимально близким к единице. Спектр отражения имеет несколько минимумов: основной – при 810 нм – и более слабые – при 650, 560 и 500 нм, указывая на «многомодовость» созданного резонатора [2].

Для объяснения столь сложного вида спектра отражения резонатора допустим ряд упрощений: не будем учитывать эффекты поглощения во всей системе, а протяженный РБО заменим бесконечно тонким зеркалом с нулевым поглощением. Тогда связь коэффициентов отражения отдельных (внутреннего ( $R_{in}$ ) и внешнего ( $R_{ex}$ )) зеркал с коэффициентом отражения микрорезонатора ( $R$ ) можно записать следующим выражением:

$$R = \left| \sqrt{R_{ex}} - \frac{(1 - R_{ex})\sqrt{R_{in}}}{1 - \sqrt{R_{ex}R_{in}} \exp\left\{i\left(2\frac{2\pi}{\lambda}nd\right)\right\}} \right|^2,$$

где  $\lambda$  – длина волны излучения,  $nd$  – оптическая толщина резонатора [9].

В рамках такой модели можно оценить эффективную оптическую толщину (длину) резонатора  $\langle nd \rangle$ , исходя из периода функции отра-

Таблица

## Характеристики спектра люминесценции

Положение пика, нм	Полная ширина на полувысоте, нм	Добротность	Усиление в пике
Пленка МНС SiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>			
760 ± 3	129 ± 3	–	–
Микрорезонатор			
660 ± 3	22 ± 3	31 ± 4	3.8 ± 0.1
816 ± 3	25 ± 3	33 ± 4	3.8 ± 0.1

жения (линия 3 рисунка 2). Величина  $\langle nd \rangle$  может быть выражена в виде:

$$\langle nd \rangle = \frac{1}{2} \left( \frac{\lambda_{m+1} \lambda_m}{\lambda_{m+1} - \lambda_m} \right), \quad (1)$$

где  $\lambda_m$  – положение  $m$ -го максимума,  $m = 1, 2, \dots$ . Для рассматриваемого микрорезонатора параметр  $\langle nd \rangle$  составил величину  $2.3 \pm 0.3$  мкм, что значительно больше оптической исходной толщины активного слоя резонатора ( $\sim 0.4$  мкм). Столь большая длина модельного резонатора может быть понята, если принять во внимание тот факт, что величина отражения от одной границы используемых материалов в РБО с разными показателями преломления невелика ( $\sim 17\%$  для Si/SiO<sub>2</sub> и  $\sim 2\%$  для ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, см. [8] и ссылки в ней), в результате свет проникает в глубь отражателя. Однако за счет эффектов интерференции от серии границ достигается коэффициент отражения РБО, близкий к 99.9%. Таким образом, определенная по (1) из линии 3 рисунка 2 оптическая длина резонатора включает область РБО, чем мы и объясняем многомодовость МР-структуры.

Спектры фотолюминесценции отдельного слоя активной среды и микрорезонаторной структуры представлены линиями 1 и 2 на рисунке 3, соответственно. Спектр ФЛ массивов НК Si представляет собой широкий пик с максимумом на длине волны 760 нм. Для резонатора, напротив, наблюдаются два узких и интенсивных пика при 660 и 810 нм. Видно, что спектр МР-структуры является результатом произведения спектров ФЛ НК Si и спектра пропускания системы.

Следует отметить возрастание интенсивности излучения в несколько раз на резонансных частотах по сравнению со структурой без зеркал (см. табл.). Наблюдаемые эффекты усиления световой эмиссии можно интерпретировать в рамках модели эффекта Парселла [10]. Предполагается, что наличие стоячих электромагнитных волн между зеркалами резонатора приводит к росту вероятности спонтанного излучения ( $W_{cav}$ ) вдоль его оси. Отношение этой вероятности к вероятности излучения в произволь-

ном направлении ( $W_{free}$ ) называется коэффициентом Парселла  $F_p$ . На резонансной длине волны он задается следующим выражением:

$$F_p = \frac{W_{cav}}{W_{free}} = \frac{3Q(\lambda/n)^2}{4\pi^2 V},$$

где  $Q$  – добротность резонатора,  $V$  – объем резонатора. Из анализа данного параметра видно, что для повышения вероятности излучения необходимо увеличивать его добротность. Увеличение же диаметра пятна лазерной накачки приводит к росту объема резонатора, что, наоборот, снижает величину множителя Парселла [10].

Перераспределение вероятностей излучения в пространстве приводит к тому, что в одну и ту же единицу времени число актов излучения вдоль оси резонатора больше (наблюдается эффект усиления световой эмиссии), чем в произвольном направлении. Однако для проверки данной гипотезы необходимо дополнительно проводить измерения времени спада ФЛ. Подтверждением будет являться уменьшение характерного времени излучения.

Возвращаясь к характеристикам резонансных пиков, стоит акцентировать внимание на их полной ширине на полувысоте пиков. Величина  $\sim 25$  нм (см. табл.) является приемлемой для прикладного применения исследуемых активных сред в оптоэлектронных приборах.

Диаграмма направленности излучения приведена на рисунке 4. Распределение потока интенсивности в микрорезонаторе по сравнению со структурой без зеркал имеет четко выделенное направление: свет распространяется преимущественно вдоль оси резонатора. В данном направлении (главный лепесток) наблюдается рост потока мощности более чем в 2 раза. Дополнительные всплески интенсивности интерпретируются как результат внутренней интерференции возбужденного излучения.

### Заключение

В данной работе показана практическая возможность модификации спектра фотолюминесценции излучения структур с массивами нанокристаллов кремния в слое SiO<sub>2</sub> при применении его в качестве активной среды плоского

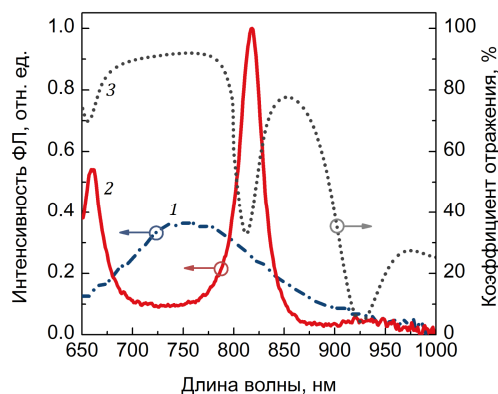


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции отдельной пленки активной среды (кривая 1), микрорезонатора (2). Кривая 3 – спектр отражения МР-структуры

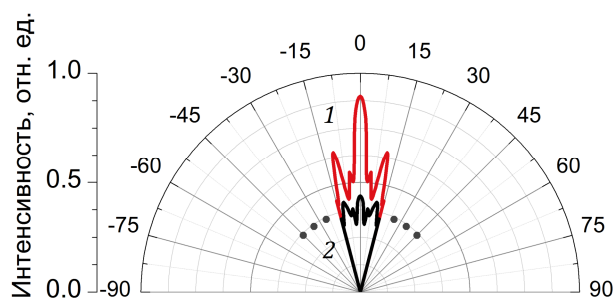


Рис. 4. Диаграмма направленности излучения для микрорезонатора (1) и отдельной пленки  $\text{SiO}_2$  с массивом НК Si (2). Точками продолжена средняя интенсивность от пленки

резонатора Фабри–Перо с многослойными интерференционными брэгговскими отражателями. В результате наблюдается сужение пика люминесценции более чем в 5 раз (до  $25 \pm 3$  нм), а также усиление плотности интенсивности в пике до 4 раз. Повышение добротности и усиления микрорезонатора возможно с позиции оптимизации толщины активного слоя и повышения отражательной способности всех РБО с одновременным уменьшением их толщины.

*Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ (ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России») и гранта РФФИ 14-02-00119-а.*

#### Список литературы

1. Khriachtchev L. Silicon nanophotonics, Basic Principles, Present Status and Perspectives. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009. 470 p.
2. Пихтин А.Н. Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники. М.: Высшая шк., 1983. 304 с.

3. Chan S., Fauchet P.M. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 274–276.
4. Belarouci A., Gourbilleau F., Rizk R // J. of Luminescence. 2006. V. 121. P. 282–285.
5. Belarouci A., Gourbilleau F. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 073108(1–4).
6. Shi S., Redding B., Creazzo T., et al. // J. of Nanophotonics. 2009. V. 3. P. 033503(1–10).
7. Ершов А.В., Чугров И.А., Тетельбаум Д.И. и др. // ФТП. 2013. Т.47. В.4. С. 460–465.
8. Ершов А.В., Машин А.И. Многослойные оптические покрытия. Проектирование, материалы, особенности технологии получения методом электронно-лучевого испарения. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые многофункциональные материалы и нанотехнологии» [Электронный ресурс]. Нижний Новгород, 2006, 99 с. URL: <http://www.unn.ru/pages/e-library/aids/2006/20.pdf> (дата обращения: 25.11.2013).
9. Пахомов И.И., Рожков О.В., Рождествен В.Н. Оптико-электронные квантовые приборы. М.: Радио и связь, 1982. 456 с.
10. Fox M. Quantum Optics: An Introduction. Oxford: Oxford Univ. Press, 2006. 400 p.

### PHOTOLUMINESCENCE OF A FABRY-PEROT MICRORESONATOR WITH SILICON NANOCRYSTALS EMBEDDED IN AN ACTIVE $\text{SiO}_2$ LAYER

A.V. Ershov, D.A. Grachev, I.A. Karabanova

The results are presented on photoluminescence spectrum modification of 3 nm Si nanocrystals embedded in a  $\text{SiO}_2$  layer used as an active medium of a flat Fabry-Perot resonator with multilayer Bragg reflectors. The nanocrystal arrays have been formed by high-temperature annealing of multilayer  $\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$  nanoparodic structures obtained by vacuum evaporation from separate sources. The emission spectrum narrowing down to 25 nm and a manifold increase in the radiation intensity along the resonator axis are demonstrated.

*Keywords:* microresonator, silicon nanocrystals, multilayer nanoparodic structures, Bragg reflector, multilayer interference mirrors.

## References

1. Khriachtchev L. Silicon nanophotonics, Basic Principles, Present Status and Perspectives. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2009. 470 p.
2. Pihtin A.N. Fizicheskie osnovy kvantovoj jelektroniki i optojelektroniki. M.: Vysshaja shk., 1983. 304 s.
3. Chan S., Fauchet P.M. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 75. P. 274–276.
4. Belarouci A., Gourbilleau F., Rizk R // J. of Luminescence. 2006. V. 121. P. 282–285.
5. Belarouci A., Gourbilleau F. // J. Appl. Phys. 2007. V. 101. P. 073108(1–4).
6. Shi S., Redding B., Creazzo T., et al. // J. of Nanophotonics. 2009. V. 3. P. 033503(1–10).
7. Ershov A.V., Chugrov I.A., Tetel'baum D.I. i dr. // FTP. 2013. T.47. V.4. S. 460–465.
8. Ershov A.V., Mashin A.I. Mnogoslojnye opticheskie pokrytija. Proektirovanie, materialy, osobennosti tehnologii poluchenija metodom jelektronno-luchevogo isparenija. Uchebno-metodicheskij material po programme povyshenija kvalifikacii «Novye mnogofunkcional'nye materialy i nanotehnologii» [Elektronnyj resurs]. Nizhnij Novgorod, 2006, 99 s. URL: <http://shshshshh.unn.ru/pages/e-library/aids/2006/20.pdf> (data obrashhenija: 25.11.2013).
9. Pahomov I.I., Rozhkov O.V., Rozhdestvin V.N. Optiko-jelektronnye kvantovye pribory. M.: Radio i svjaz', 1982. 456 s.
10. Fox M. Quantum Optics: An Introduction. Oxford: Oxford Univ. Press, 2006. 400 p.