

06:08.1;09.4

Сферические микрорезонаторы с люминесцентной оболочкой $a\text{-Si:C:H}$

© С.А. Грудинкин, Н.А. Феоктистов, Е.Ю. Трофимова,
Д.А. Курдюков, К.В. Богданов, А.В. Баранов,
А.В. Фёдоров, В.Г. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
E-mail: grudink@gvg.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 ноября 2012 г.

Получены микрорезонаторы (МР), состоящие из сферических частиц аморфного диоксида кремния диаметром 2.0 и 3.5 μm , покрытых люминесцирующей оболочкой аморфного гидрогенизированного карбида кремния ($a\text{-Si:C:H}$) толщиной 60 nm. Продемонстрировано усиление и модификация сплошного широкого спектра фотолюминесценции $a\text{-Si:C:H}$ в видимой — ближней инфракрасной области при комнатной температуре в линейчатый спектр, состоящий из интенсивных узких полос, положение которых совпадает с модами шепчущей галереи сферического МР.

Аморфный гидрогенизированный карбид кремния ($a\text{-Si:C:H}$) имеет большую ширину запрещенной зоны [1–3] и люминесцирует при комнатной температуре [2,4]. Одним из основных методов синтеза пленок $a\text{-Si:C:H}$ является плазмохимическое газофазное осаждение (ПХГФО). Изменением соотношения концентраций метана и силана в газовой смеси контролируются оптические свойства и положение максимума линии фотолюминесценции (ФЛ) материала в спектральной области 600–900 nm [4–7]. Тонкие пленки $a\text{-Si:C:H}$ перспективны для создания светоизлучающих диодов [8] и солнечных элементов [9,10].

С целью повышения интенсивности и сужения спектральной полосы излучения $a\text{-Si:C:H}$ представляет интерес применение данного материала для создания светоизлучающих устройств на основе микрорезонаторов (МР). В работах [11–13] на основе слоев $a\text{-Si:C:H}$ получены планарные МР Фабри–Перо, в которых наблюдалось усиление фото- и электролюминесценции $a\text{-Si:C:H}$ в активной моде МР в видимой

области спектра. Эффективной модуляции и усиления ФЛ $a\text{-Si:C:H}$ можно добиться с помощью МР с модами шепчущей галереи (МШГ). Такие моды распространяются в узком слое у поверхности МР, испытывая полное внутреннее отражение от границы аксиально-симметричного диэлектрического тела [14,15]. МР с МШГ характеризуются высокой добротностью и малым эффективным объемом локализации моды. В отличие от планарных МР Фабри–Перо с активным слоем, в которых усиление достигается на резонансной длине волны и в области длин волн, соответствующих краям стоп-зоны, в МР с МШГ в широком диапазоне длин волн может быть получен узкополосный линейчатый спектр, состоящий из многочисленных интенсивных узких полос, положение которых совпадает с модами шепчущей галереи МР. МР с МШГ обладают высокой чувствительностью по отношению к детектированию молекул и биологических объектов, находящихся на их поверхности [16,17]. В настоящее время МР с МШГ рассматриваются в качестве платформы для создания чувствительных оптических биосенсоров.

В данной работе получены МР с МШГ, представляющие собой сферическую частицу из аморфного диоксида кремния ($a\text{-SiO}_2$), покрытую методом ПХГФО оболочкой $a\text{-Si:C:H}$. Продемонстрирована зависимость характеристик полученного линейчатого спектра ФЛ от размера сферической частицы. Параметры синтеза $a\text{-Si:C:H}$ подобраны таким образом, чтобы получить интенсивную ФЛ $a\text{-Si:C:H}$ в видимой — ближней инфракрасной области (600–800 nm), прозрачной для биологических тканей.

Монодисперсные сферические частицы $a\text{-SiO}_2$ диаметром 2.0 и 3.5 μm синтезировались в два этапа. Сначала методом гидролиза тетраэтоксисилана (ТЭОС) в спирто-водно-аммиачной среде были получены частицы $a\text{-SiO}_2$ диаметром 700 ± 25 nm [18]. Параметры процесса синтеза: мольное соотношение ТЭОС: NH_3 : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ — 1 : 15 : 50 : 72, температура 30°C, объем смеси 1 L. Полученные частицы отжигались на воздухе в течение 2 h при температуре 500°C, затем редицергировались в деионизованной воде (10 M Ω) при помощи ультразвука.

На втором этапе проводили так называемую процедуру „доращивания“ [18]. Для этого в смесь NH_3 : H_2O : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (30 : 50 : 72) объемом 1 L, содержащую 1 g частиц $a\text{-SiO}_2$ размером 700 nm, каждые 10 min добавляли по 5 g ТЭОС. Продукты гидролиза ТЭОС конденсировались вблизи поверхности субмикронных частиц, покрывая их слоем гидратированного $a\text{-SiO}_2$ и осуществляя тем самым их дальнейший рост.

Концентрация аммиака в данной реакционной смеси была увеличена вдвое по сравнению с предыдущим этапом, чтобы, во-первых, сократить продолжительность процесса гидролиза ТЭОС до 10 min и, во-вторых, предотвратить возникновение новых центров нуклеации. После 15 и 85 добавлений порций ТЭОС были получены частицы α -SiO₂ диаметрами 2.0 ± 0.1 и $3.5 \pm 0.15 \mu\text{m}$ соответственно. Затем частицы вновь отжигались при 500°C и ретиспергировались в воде.

Сферические частицы α -SiO₂ наносились на кремниевые и кварцевые подложки размером 20×30 mm методом аэрозольного распыления водной суспензии [19]. Весовая концентрация частиц в суспензии составляла 0.01–0.1%. Непосредственно перед нанесением суспензия подвергалась ультразвуковой обработке для диспергирования седиментировавшихся частиц и их равномерного распределения по объему. Затем частицы покрывались оболочкой α -Si:C:H методом ПХГФО. Параметры технологического процесса были следующие: содержание метана в метан-силановой смеси $\sim 50\%$, рабочее давление 0.1–0.2 Torr, частота высокочастотного излучения 17 MHz, высокочастотная мощность 0.03–0.1 W/cm², температура подложки 200–250°C, суммарный поток газовой смеси 5–10 sccm. В едином с покрытием частиц оболочкой процессе ПХГФО осаждались также реперные пленки α -Si:C:H на кварцевые и кремниевые подложки. Реперные пленки использовались для контроля методом *in situ* интерферометрии в процессе ПХГФО толщины пленок (оболочек) α -Si:C:H и исследования их оптических свойств методом эллипсометрии. Оптические свойства и толщины реперных пленок α -Si:C:H и оболочек α -Si:C:H в МР считались близкими.

Возбуждение и регистрация спектров ФЛ проводились при комнатной температуре в геометрии обратного рассеяния с использованием спектрометра микро КР „InVia Renishaw“ с микрообъективами Leica $\times 50$ и $\times 100$ и охлаждаемым до -70°C многоканальным детектором, позволяющим осуществлять регистрацию спектров со спектральным разрешением $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$. Для возбуждения использовалось линейно поляризованное излучение 514.5 nm аргонового ионного лазера, фокусируемое на образец в пятно с диаметром $\sim 1 \mu\text{m}$. Излучение фокусировалось на край одиночной сферической частицы и путем тонкой подстройки по высоте с шагом $1 \mu\text{m}$ достигалась максимальная регистрируемая интенсивность линий МШГ в спектре ФЛ. При этом мощность возбуждающего излучения на образце была минимизирована

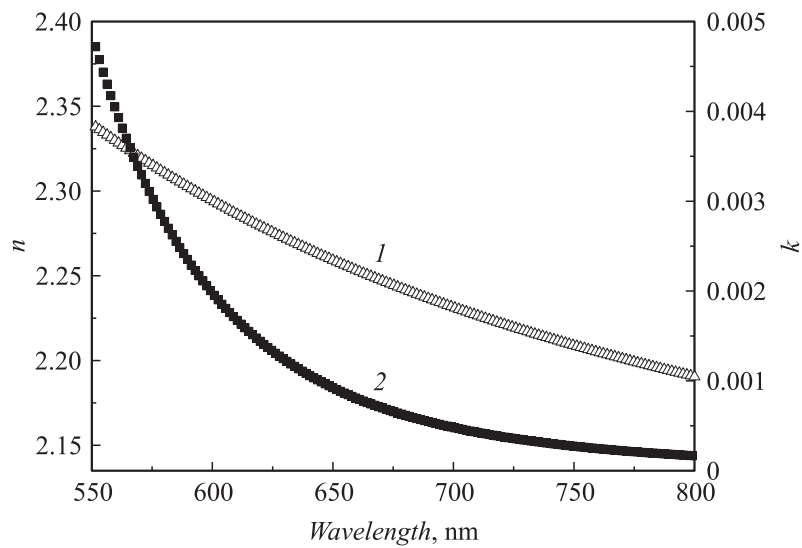


Рис. 1. Спектральные зависимости вещественной n (1) и мнимой k (2) части показателя преломления пленки $a\text{-Si:C:H}$.

до $\sim 5 \mu\text{W}$ во избежание необратимого изменения образцов из-за теплового воздействия возбуждающего излучения.

Оптические параметры и толщина реперных пленок $a\text{-Si:C:H}$ на кварцевой подложке определялись методом эллипсометрии. Измерения спектров эллипсометрических углов проводились с помощью прибора J.A. Woollam Co., Inc M-2000 при трех углах падения $\varphi = 59, 67, 75^\circ$. Для расчетов оптических параметров использовалась следующая модель: внешняя среда—однородная изотропная пленка—полубесконечная кварцевая подложка. Определения дисперсии вещественной части показателя преломления (n), мнимой части показателя преломления (k), толщины (d) пленки $a\text{-Si:C:H}$ проводились на основе решения обратной задачи эллипсометрии путем подгонки рассчитанных по модели эллипсометрических углов к экспериментальным зависимостям эллипсометрических углов от длины волны. При этом учитывалось, что оптические параметры n и k могут изменяться соответственно в следующих диапазонах: 1.5–3.5 и 0–1. Диапазоны изменения n и

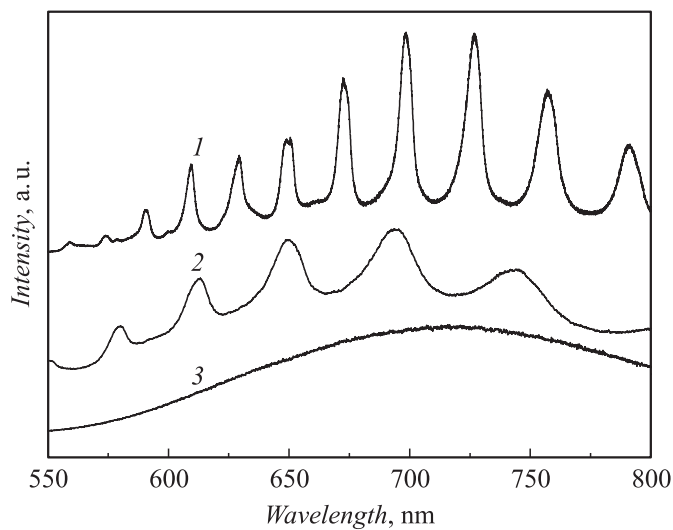


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции микрорезонаторов, состоящих из сферических частиц $a\text{-SiO}_2$ с диаметром $3.5\ \mu\text{m}$ (1) и $2\ \mu\text{m}$ (2), покрытых оболочкой $a\text{-Si:C:H}$ толщиной $60\ \text{nm}$, и пленки $a\text{-Si:C:H}$ на кремниевой подложке (3). Спектры сдвинуты по вертикали для удобства.

k соответствуют значениям для пленок $a\text{-Si:C:H}$, полученных при различных концентрациях метана в газовой смеси [20]. Диапазон изменения толщины выбирался на основании данных, полученных из измерений толщины методом *in situ* интерферометрии. Спектральные зависимости вещественной и мнимой частей показателя преломления оболочки $a\text{-Si:C:H}$, полученные методом эллипсометрии, представлены на рис. 1. Значение величины коэффициента поглощения пленки на длине волны $700\ \text{nm}$ не превышает $100\ \text{cm}^{-1}$, толщина пленки $a\text{-Si:C:H}$ составляет $60\ \text{nm}$.

Спектр ФЛ пленки $a\text{-Si:C:H}$ на кремниевой подложке, приведенный на рис. 2 (кривая 3), имеет максимум интенсивности на длине волны $720\ \text{nm}$, попадающей в область прозрачности биологических тканей. На рис. 2 (кривые 1 и 2) представлены спектры ФЛ МР на основе сферических частиц диаметров 2 и $3.5\ \mu\text{m}$, покрытых оболочкой $a\text{-Si:C:H}$ толщиной $60\ \text{nm}$. На фоне широкой бесструктурной полосы

ФЛ наблюдаются интенсивные линии, характерные для МШГ. Глубина модуляции МШГ, определяемая как отношение интенсивности амплитуды пика МШГ к фоновому сигналу ФЛ, составляет 3.6 и 0.7 для МР диаметром 3.5 и 2 μm соответственно. Отношение спектральных (межмодовых) расстояний между ближайшими линиями МШГ МР с размером 3.5 и 2 μm составляет 0.6, что приблизительно соответствует обратной величине отношения их диаметров ~ 0.58 . Величина Q , связанная с добротностью МР, определялась по формуле $Q = \lambda/\Delta\lambda$, где λ — положение линии МШГ, $\Delta\lambda$ — ширина линии МШГ на половине высоты. Для МР диаметром 3.5 μm достигнуто значение $Q \sim 120$.

Таким образом, в данной работе получены МР на основе сферических частиц $a\text{-SiO}_2$ с фотолуминесцентной оболочкой $a\text{-Si:C:H}$, нанесенной на частицы методом ПХГФО. Диапазон излучения оболочки МР лежит в области прозрачности биологических тканей. За счет эффективного взаимодействия излучения $a\text{-Si:C:H}$ с МШГ сферического микрорезонатора получен набор интенсивных узких спектральных линий ФЛ в видимой — ближней инфракрасной области спектра.

Работа выполнена при поддержке программы фундаментальных исследований президиума РАН № 24 и при частичной финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проекта ГК № 11.519.11.3026.

Список литературы

- [1] Conde J.P., Chu V., Silva M.F., Kling A., Dai Z., Soares J.C., Arekat S., Fedorov A., Berberan-Santos M.N., Giorgis F., Pirri C.F. // J. Appl. Phys. 1999. V. 85. N 6. P. 3327–3338.
- [2] Ma T., Xu J., Du J., Li W., Huang X., Chena K. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 11. P. 6408–6412.
- [3] Cui J., Rusli, Yoon S.F., Yu M.B., Chew K., Ahn J., Zhang Q., Teo E.J., Osipowicz T., Watt F. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. N 5. P. 2699–2705.
- [4] Fu G.-S., Wang X.-Z., Lu W.-B., Dai W.-L., Li X.-K., Yu W. // Chin. Phys. 2012. V. 21. N 10. P. 107 802-1–6.
- [5] Anderson D.A., Spear W.E. // Philos. Mag. 1977. V. 35. P. 1–16.
- [6] Tsai H.-K., Lin W.-L., Sah W.J., Lee S.-C. // J. Appl. Phys. 1988. V. 64. N 4. P. 1910–1915.
- [7] Xu J., Yang L., Rui Y., Mei J., Zhang X., Li W., Ma Z., Xu L., Huang X., Chen K. // Solid State Commun. 2005. V. 133. N 9. P. 565–568.

- [8] *Kruangam D., Wongwan F., Chutarasok T., Chirakawikul K., Panyakeow S.* // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 266–269. P. 1241–1246.
- [9] *Mueller T., Duengen W., Ma Y., Job R., Scherff M., Fahrner W.R.* // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 102. N 7. P. 074505-1–7.
- [10] *Tawada Y.* // *Philos. Mag.* 2009. V. 89. N 28–30. P. 2677–2685.
- [11] *Xu J., Mei J., Chen D., Chen S., Li W., Chen K.* // *Diam. Relat. Mater.* 2005. V. 14. N 11–12. P. 1999–2002.
- [12] *Chen D., Xu J., Qian B., Chen S., Mei J., Li W., Xu L., Chen K.* // *Mater. Chem. Phys.* 2008. V. 111. N 2–3. P. 279–282.
- [13] *Yue R.-F., Yao Y.-Z., Liu L.-T.* // *Chin. Phys. Lett.* 2006. V. 23. N 2. P. 482–485.
- [14] *Ward J., Benson O.* // *Laser Photon. Rev.* 2011. V. 5. N 4. P. 553–570.
- [15] *Rakovich Y.P., Donegan J.F.* // *Laser Photon. Rev.* 2010. V. 4. N 2. P. 179–191.
- [16] *Vollmer F., Arnold S.* // *Nature Methods.* 2008. V. 5. N 7. P. 591–596.
- [17] *Weller A., Liu F.C., Dahint R., Himmelhaus M.* // *Appl. Phys. B.* 2008. V. 90. P. 561–567.
- [18] *Трофимова Е.Ю., Алексенский А.Е., Грудинкин С.А., Коркин И.В., Курдюков Д.А., Голубев В.Г.* // *Коллоидный журнал.* 2011. Т. 73. № 4. С. 535–539.
- [19] *Феоктистов Н.А., Сахаров В.И., Серенков И.Т., Толмачёв В.А., Коркин И.В., Алексенский А.Е., Вуль А.Я., Голубев В.Г.* // *ЖТФ.* 2011. Т. 81. В. 5. С. 132–138.
- [20] *Исаев М.В., Коншина Е.А., Онохов А.П., Фёдоров М.А., Феоктистов Н.А., Чайка А.Н.* // *Оптический журнал.* 2001. Т. 68. № 9. С. 66–72.