

Увеличение интенсивности фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в одномерных фотонных кристаллах на основе пористого кремния

© К.А. Гончар[¶], Г.К. Мусабек*, Т.И. Таурбаев*, В.Ю. Тимошенко

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (физический факультет),
119992 Москва, Россия

* Казахский национальный университет им. Аль-Фараби (физический факультет),
050000 Алматы, Казахстан

(Получена 10 ноября 2010 г. Принята к печати 19 ноября 2010 г.)

Обнаружено увеличение интенсивности фотолюминесценции и комбинационного рассеяния света в многослойных структурах на основе пористого кремния, обладающих свойствами одномерных фотонных кристаллов, при возбуждении светом с длиной волны 1.064 мкм. Обнаружено, что при попадании возбуждающего излучения на край фотонной зоны исследуемых структур происходит многократное увеличение (более чем в 400 раз) эффективности комбинационного рассеяния света. Данный эффект объясняется частичной локализацией возбуждающего света, что приводит к значительному увеличению времени взаимодействия света с веществом в исследуемых структурах.

1. Введение

Интерес к исследованию нано- и микроструктур на основе кристаллического кремния (*c*-Si) связан с тем фактом, что такие структуры могут быть легко совместимы с устройствами микро- и оптоэлектроники [1]. Фотонные применения структур на основе *c*-Si во многом основаны на создании искусственных сред, в которых используется регулярное или случайное чередование областей с различным показателем преломления [2]. Вследствие многократного отражения от областей с различным показателем преломления может возникать частичная локализация света [3], которая приводит к увеличению времени взаимодействия фотона с веществом. Такой эффект представляет большой интерес как для фундаментальной науки, так и для практического применения, в том числе при создании новых лазерных сред, оптических переключателей и других устройств нанофотоники. Эффект частичной локализации света наблюдался в так называемых щелевых микроструктурах, состоящих из чередующихся кремниевых стенок и пустот [4–6]. Большой интерес к комбинационному рассеянию (КР) в кремниевых структурах связан с недавними работами по созданию рамановского лазера [7,8]. В работе [9] была продемонстрирована возможность усиления КР-света в щелевых структурах на основе *c*-Si, а также возможность его использования для высокочувствительного детектирования молекул, введенных в такие структуры.

Известно, что эффект локализации света может наблюдаться в фотонных кристаллах (ФК) в области их фотонной запрещенной зоны (ФЗ) [10,11]. Одномерные ФК можно изготовить на основе пористых полупроводников, в частности пористого кремния (ПК) [12]. Поскольку пористость и показатель преломления ПК

определяются плотностью тока процесса электрохимического травления, то, периодически варьируя эту величину, можно создавать структуры с чередующимися слоями различной пористости и, следовательно, различным показателем преломления. В данной работе рассматривается возможность использования эффекта частичной локализации света в ФК на основе ПК для управления интенсивностью сигналов фотолюминесценции (ФЛ) и КР в таких структурах.

2. Методика эксперимента

Образцы были приготовлены методом электрохимического травления пластин *c*-Si *n*-типа проводимости с удельным сопротивлением 10 мОм·см и ориентацией поверхности (100). В качестве электролита использовался раствор плавиковой кислоты и этилового спирта в соотношении 1:1. Формирование многослойной структуры проводилось путем периодического изменения плотности тока травления. Таким образом были получены структуры с чередующимися слоями различной пористости и, следовательно, с различным показателем преломления [12]. Согласно данным электронной микроскопии, толщина слоев составляла 100–200 нм для различных образцов. Измерения спектров пропускания, проведенные на одиночных слоях тех же пористостей, позволили определить показатели преломления. Анализ поперечных сечений многослойных структур в сканирующем электронном микроскопе позволил определить толщины слоев для каждого образца. Полученные данные приведены в таблице.

Измерения спектров отражения в ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне проводились с помощью инфракрасного спектрометра Bruker 66/vS, имеющего приставку комбинационного рассеяния FRA 106/S для измерения ФЛ и КР света. Возбуждение образцов проводилось

[¶] E-mail: k.a.gonchar@gmail.com

Параметры используемых образцов многослойных структур: показатели преломления n_1 , n_2 и толщины слоев d_1 , d_2 , а также экспериментально измеренные и рассчитанные по формуле (1) значения центра ФЗЗ

Образец	n_1	n_2	d_1 , нм	d_2 , нм	Центры ФЗЗ, нм	
					эксперимент	теория
A	2.3	1.9	86	110	880	814
B	2.3	1.9	102	130	1050	963
C	2.3	1.9	118	150	1210	1113

непрерывным излучением лазера Nd:YAG с длиной волны 1.064 мкм и мощностью 150 мВт. Диаметр пятна лазерного излучения на образце составлял 2 мм. Специально контролировалось отсутствие нагрева образцов под действием возбуждающего света.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры отражения образцов многослойных структур в ближнем ИК диапазоне представлены на рис. 1. Они хорошо описываются в рамках модели одномерных ФК с фотонной запрещенной зоной, определяемой формулой Брэгга [13]:

$$2(n_1d_1 + n_2d_2) = m\lambda, \quad (1)$$

где d_1 , d_2 — толщины слоев ПК, n_1 , n_2 — их показатели преломления, λ — длина волны, соответствующая середине ФЗЗ, $m = 1, 2, 3 \dots$. Спектры на рис. 1 соответствуют случаю $m = 1$, т.е. первой ФЗЗ.

Из экспериментальных спектров отражения были оценены положения центра ФЗЗ для исследованных образцов (индекс „эксперимент“ в таблице). При сравнении с рассчитанными по формуле (1) значениями ФЗЗ (индекс „теория“ в таблице) наблюдается расхождение в 8–9%, что может быть связано с погрешностью определения толщин слоев, а также с наличием дисперсии показателя преломления ПК, которая не учитывалась при расчетах.

На рис. 2 представлены спектры отражения в ближнем ИК-диапазоне для образца A в зависимости от угла падения возбуждающего излучения. При увеличении угла падения происходит сдвиг ФЗЗ в сторону больших волновых чисел, что объясняется уменьшением эффективной оптической плотности рассматриваемой многослойной структуры в направлении преломленного луча [13]. Таким образом, путем изменения угла падения возбуждающего излучения можно сдвигать положение ФЗЗ. Данный факт был использован нами для точной подстройки положения ФЗЗ в описываемых далее экспериментах по измерению КР света.

На рис. 3 представлены спектры ФЛ и КР образца A при различных углах падения возбуждающего света. Отметим, что провал в области от -100 до 100 см^{-1} связан с наличием notch-фильтра в системе регистрации

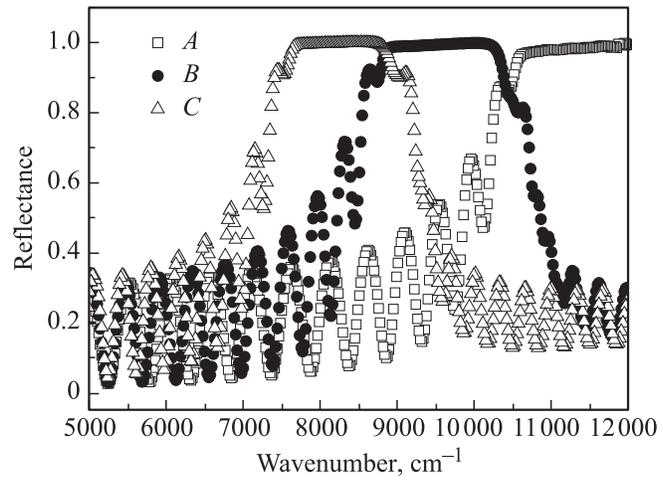


Рис. 1. Спектры отражения используемых образцов многослойных структур.

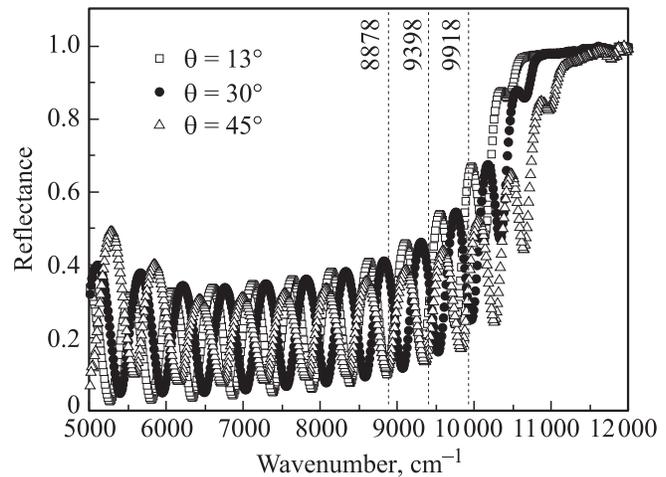


Рис. 2. Спектры отражения образца A при различных углах падения возбуждающего излучения, указанных на рисунке. Пунктирные линии на частотах 9398, 8878 и 9918 см^{-1} соответствуют возбуждающему излучению, стоксовой и антистоксовой компонентам КР в c-Si.

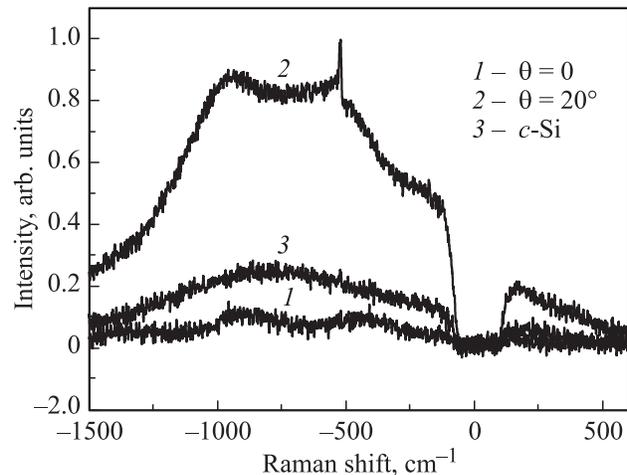


Рис. 3. Спектры ФЛ и КР для образца A при угле падения, равном 0 (кривая 1) и 20° (кривая 2), и подложки c-Si (кривая 3).

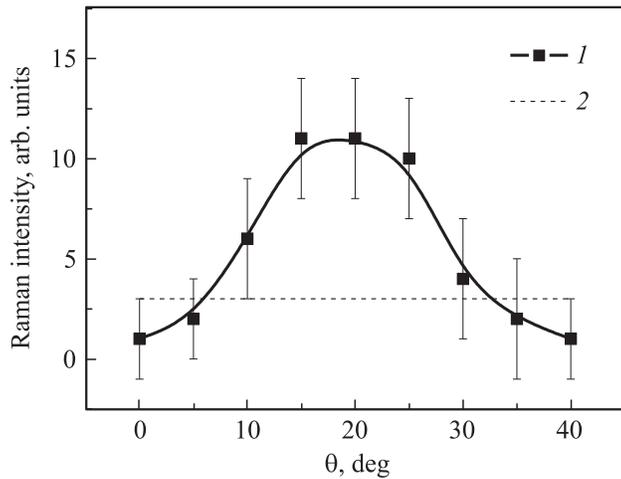


Рис. 4. Зависимость интенсивности КР от угла падения возбуждающего излучения для образца А (кривая 1) и подложки *c*-Si (кривая 2).

КР-спектрометра. Широкая полоса, наблюдаемая как в области стоксовых (отрицательные значения), так и антистоксовых (положительные значения) волновых чисел, соответствует ФЛ нанокристаллов кремния в слоях ПК. Действительно, использованные слои относятся к так называемому мезопористому кремнию, для которого средние размеры нанокристаллов могут превышать 10 нм [14]. В этом случае эффект увеличения запрещенной зоны вследствие квантового ограничения для носителей заряда является несущественным, и положение спектра ФЛ близко к таковому для *c*-Si (кривая 3 на рис. 3).

На фоне широкого спектра ФЛ на рис. 3 наблюдается острый пик на частоте 520 см^{-1} , который соответствует стоксовой компоненте КР-света. Положение пика указывает на доминирующий вклад КР на фонах в Г-точке зоны Бриллюэна для *c*-Si. Ввиду относительно большого размера нанокристаллов в используемых слоях ПК, форма и положение линии КР практически не отличалась от аналогичной линии для подложки *c*-Si.

Как видно из рис. 3, при изменении угла падения возбуждающего излучения происходит изменение интенсивности как для ФЛ, так и для КР. При некоторых углах падения наблюдается значительное увеличение сигналов ФЛ и КР по сравнению с подложкой *c*-Si. Эффект усиления ФЛ и КР имел место при углах падения, приводящих к попаданию возбуждающего излучения в край ФЗЗ. В то же время в случае попадания возбуждающего света или его стоксовой компоненты в середину ФЗЗ данный эффект не наблюдался, что, очевидно, связано с полным отражением света. В экспериментах не было обнаружено усиления сигналов для антистоксовой компоненты рассеяния, что, вероятно, вызвано ее большим поглощением в используемых слоях ПК.

На рис. 4 представлена зависимость интенсивности линии КР света, выделенной на фоне широкого спектра

ФЛ, от угла падения возбуждающего излучения для образца А. Как уже отмечалось выше, при определенном угле падения (около 20°) наблюдается многократный рост сигнала КР, что объясняется попаданием линии возбуждающего излучения в край ФЗЗ (см. рис. 2). Отметим, что для образцов В и С сигналы КР были крайне низкими и существенно не изменялись в использованном интервале углов падения, что можно понять, учитывая положения их ФЗЗ.

Наблюдаемый эффект усиления сигналов ФЛ и КР можно интерпретировать как увеличение эффективного объема взаимодействия возбуждающего излучения с веществом в условиях измененной оптической плотности состояний. Действительно, на краю ФЗЗ по существу наблюдается область сильной дисперсии эффективного показателя преломления, а значит, и фазовой скорости распространения света [12]. Для количественного описания данного эффекта рассмотрим время взаимодействия излучения с веществом, которое можно оценить по следующим формулам:

$$\tau_0 = \frac{2L_0 n_{\text{Si}}}{c}, \quad (2)$$

$$\tau = \frac{I}{I_0} \tau_0 \frac{L_0}{L}, \quad (3)$$

где τ_0 и τ — времена взаимодействия света с веществом подложки *c*-Si и в образцах ФК соответственно, L_0 и L — толщины пластины *c*-Si и многослойной структуры, I_0 и I — интенсивности КР для подложки и исследуемого образца, c — скорость света, n_{Si} — показатель преломления *c*-Si. Отметим, что оценка по формулам (2) и (3) с использованием интенсивности ФЛ будет менее корректна ввиду нелинейной зависимости интенсивности ФЛ от интенсивности возбуждения.

Последнее обусловлено бимолекулярным характером межзонной ФЛ в *c*-Si [15] и в мезопористом ПК [16].

При изменении положения ФЗЗ относительно частоты возбуждающего излучения происходит изменение интенсивности сигналов ФЛ и КР, что по формуле (3) можно интерпретировать как рост времени τ . Последняя величина достигает максимального значения для образца А при попадании частоты возбуждающего излучения на край ФЗЗ. Из рис. 4 видно, что максимальное отношение интенсивностей КР исследуемого образца и подложки равно 4; толщина пластины *c*-Si составляет 400 мкм, а толщина многослойной структуры около 4 мкм. Подставив эти значения в формулы (2) и (3), получим, что наблюдаемый рост интенсивности сигнала КР соответствует увеличению времени взаимодействия возбуждающего излучения с веществом от 32 пс (для подложки *c*-Si) до 13 нс, т.е. более чем в 400 раз. Для других исследуемых образцов значительного роста сигналов ФЛ и КР не наблюдалось в диапазоне исследуемых углов ввиду того, что положения их ФЗЗ были далеки от частоты возбуждающего излучения. Очевидно подбирая параметры ФК, в частности, увеличивая контраст показателя преломления и число слоев, можно достичь

более разких границ ФЗЗ, а значит — большего роста интенсивностей ФЛ и КР.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе была показана возможность управления интенсивностями ФЛ и КР многослойных структур на основе пористого кремния, обладающих свойствами одномерных фотонных кристаллов. Наблюдаемая немонотонная зависимость интенсивности ФЛ и КР от угла падения возбуждающего излучения может быть объяснена изменением времени взаимодействия света с веществом. Как показал анализ экспериментальных данных, время взаимодействия может возрастать более чем в 400 раз для многослойных структур на основе ПК по сравнению с пластинками *c*-Si. Эффект увеличения времени взаимодействия, приводящий к увеличению сигналов КР и ФЛ, по-видимому, можно использовать для создания новых типов сенсоров на активные молекулы, внедренные в пористую матрицу, а также новых светоизлучающих устройств на основе кремния.

Авторы благодарят Л.А. Голованя и Д.А. Мамичева за полезные обсуждения. Данная работа выполнена на оборудовании ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова и поддержана проектами РФФИ и Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] B. Ziaie, A. Baldi, M.Z. Atashbar. *Introduction of Micro/Nanofabrication* (Springer Handbook of Nanotechnology, B. Bhushan ed.) (Berlin, Springer, 2004).
- [2] N. Daldosso, L. Pavesi. *Laser & Photon. Rev.*, **3**, 508 (2009).
- [3] S. John. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987).
- [4] A.-Sh. Chu, S.H. Zaidi, S.R.J. Brueck. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 905 (1993).
- [5] M. Elwenspoek, H.V. Jancen. *Silicon Micromachining* (Cambridge University Press, 1998).
- [6] S.H. Zaidi, A.-Sh. Chu, S.R.J. Brueck. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 6997 (1996).
- [7] O. Boyraz, B. Jalali. *Opt. Express*, **12**, 5269 (2004).
- [8] D. Dimitropoulos, S. Fathpour, B. Jalali. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 261 108 (2005).
- [9] D.A. Mamichev, V.Yu. Timoshenko, A.V. Zoteyev, L.A. Golovan, E.Yu. Krutkova, A.V. Laktyunkin, P.K. Kashkarov, E.V. Astrova, T.S. Perova. *Phys. Status Solidi B*, **246**, 173 (2009).
- [10] K. Sakoda. *Optical Properties of Photonic Crystals* (Berlin, Springer, 2001) [Springer Ser. Opt. Sci., **80**].
- [11] E. Yablonoitch. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
- [12] Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *УФН*, **177** (6), 619 (2007).
- [13] М. Борн, Э. Вольф. *Основы оптики* (М., Наука, 1973).
- [14] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart. *Mater. Sci. Eng. B*, **69–70**, 11 (2000).
- [15] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников* (М., Наука, 1990).

- [16] М.Г. Лисаченко, Е.А. Константинова, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров. *ФТП*, **36** (3), 344 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

Enhancement of intensity of photoluminescence and Raman scattering in one-dimensional photonic crystals based on porous silicon

K.A. Gonchar, G.K. Musabek*, T.I. Taurbayev*, V.Yu. Timoshenko

Lomonosov Moscow State University
(Physics Department),
119991 Moscow, Russia

* Al Farabi Kazakh National University
(Physics Department),
050000 Almaty, Kazakhstan

Abstract An enhancement of the intensity of photoluminescence and Raman scattering in multilayer structures based on porous silicon with the properties of one-dimensional photonic crystals under light excitation with $1.064 \mu\text{m}$ was investigated. The intensity of Raman scattering was bound to increase (more than 400 times) when the wavelength of excitation light was falling on the edge of photonic zone of the samples. This effect can be explained by partial localization of the excitation light, which results in increasing the time of interaction of light with the substance in the investigated structures.