

Фотонные кристаллы с перестраиваемой запрещенной зоной на основе заполненных и инвертированных композитов опал–кремний

© В.Г. Голубев[†], В.А. Кособукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов

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

(Получена 29 ноября 2000 г. Принята к печати 30 ноября 2000 г.)

Выполнены синтез и структурный анализ трехмерных композитов опал–кремний как с прямой (с разными степенями заполнения пор опала кремнием), так и инвертированной структурой. В диапазоне длин волн 400–900 нм измерены спектры зеркального отражения света от ростовых поверхностей (111) синтезированных композитов. Наблюдаемые спектральные особенности изучены теоретически и интерпретированы как проявление фотонной запрещенной зоны в направлении [111], перестраиваемой по положению и ширине в видимом и ближнем инфракрасном спектральном диапазоне.

В последнее время все возрастающее внимание уделяется фотонным кристаллам — структурам, в которых диэлектрическая проницаемость модулируется с периодом, сравнимым с длиной волны света [1]. Брэгговская дифракция собственных электромагнитных состояний блоховского типа на краю зоны Бриллюэна таких структур приводит к возникновению фотонной запрещенной зоны (photonic band gap) для излучения [2,3]. При наличии полной запрещенной зоны распространение света в фотонном кристалле подавлено в любом направлении в спектральном диапазоне, совпадающем с запрещенной зоной. Это особенно важно для возможных применений фотонных кристаллов (в системах оптической связи и передачи информации [4,5], лазерной технике [6], квантовых компьютерах [7]). С точки зрения фотонно-кристаллических свойств весьма перспективными материалами считаются синтетические опалы. Это обусловлено как технологичностью их приготовления, так и возможностью существенного варьирования оптических свойств [8–12].

Синтетические опалы имеют структуру гранецентрированной кубической решетки, которая образована плотно упакованными шарами аморфного SiO₂ диаметром в пределах 150–1000 нм [13,14]. В опалах на долю пор, образующихся между шарами, может приходиться до 26% полного объема (при точечном контакте между шарами SiO₂). Это позволяет изменять показатель оптического контраста материала $\eta = \sqrt{\varepsilon_v/\varepsilon_s}$ [15] путем введения различных наполнителей в поры (здесь $\sqrt{\varepsilon_s}$ и $\sqrt{\varepsilon_v}$ — объемные показатели преломления в шарах SiO₂ и вне их соответственно). Согласно теоретической оценке [15], образование полной фотонной запрещенной зоны возможно при $\eta \geq 2.8$. В чистых опалах, где η имеет значительно меньшую величину, реализация полной фотонной запрещенной зоны, по-видимому, невозможна [15]. Поэтому в качестве наполнителя следует использовать материалы с большой диэлектрической проницаемостью, в частности полупроводниковые, такие как InP, Si, Ge (композиты, полученные путем заполнения пор, далее называются прямыми опалами).

Еще большее увеличение η возможно при инвертировании опала, под которым понимается удаление SiO₂ из приготовленного (прямого) композита опал–полупроводник [14,15]. Результатом этого является образование трехмерной полупроводниковой решетки, занимающей до 26% объема и находящейся в матрице из воздушных шаров, занимающих до 74% объема. Среди различных полупроводниковых наполнителей кремний привлекает особое внимание благодаря перспективе создания кремниевых фотонных кристаллов, интегрируемых в стандартную технологию микроэлектроники [4].

Цель данной работы — синтез композитов опал–кремний с прямой и инвертированной структурой и изучение возможности создания на их основе фотонных кристаллов с запрещенной зоной, перестраиваемой по положению и ширине в широком диапазоне длин волн. Последнее условие достигается в синтезированных композитных структурах благодаря существенному варьированию величины контраста и "среднего" значения диэлектрической проницаемости. Для демонстрации этих положений были проведены экспериментальные исследования спектров отражения света от синтезированных композитов, показывающие наличие характерных спектральных особенностей. Теоретически эти особенности интерпретированы как проявление фотонной запрещенной зоны для "одномерного" распространения световой волны в высокосимметричных (плоскость (111) в нашем случае) направлениях периодической диэлектрической структуры.

Для синтеза композитов в качестве исходных матриц мы использовали коммерчески выпускаемые опалы с диаметром шаров SiO₂ 230 нм. Образцы имели полидоменную структуру, причем размер одного домена с высокой степенью упорядоченности шаров SiO₂ составлял 30–100 мкм. Предварительный анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии показал (рис. 1, а), что контакты между шарами SiO₂ — точечные, а доступный для заполнения объем пустот составляет примерно 26%. Кремний вводился в поры опаловой матрицы методом термического разложения газовой смеси силана (5%) с аргоном (детали технологии описаны

[†] E-mail: golubev@gvg.ioffe.rssi.ru

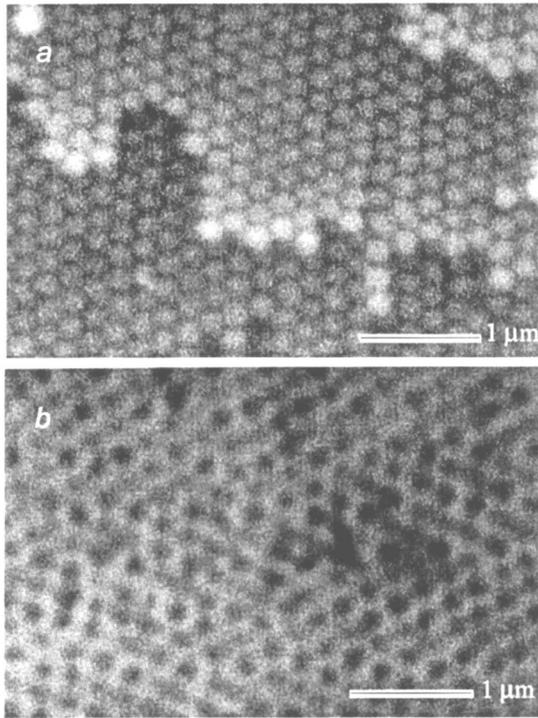


Рис. 1. Изображения в сканирующем электронном микроскопе поверхности (111) незаполненного опала (а) и инвертированной структуры, полученной вытравливанием сфер SiO_2 из композита опал–кремний (б).

ранее в наших работах [16–18]). В результате на поверхности шаров SiO_2 образовывалась пленка кремния равномерной толщины. Степень заполнения пор между шарами могла изменяться в пределах от нуля до 100% в зависимости от параметров технологического процесса. При этом толщина области со 100-процентным заполнением достигала 0.4 мкм. Разработанная технология позволяла также получать образцы и с переменным профилем заполнения по толщине образца. В дальнейшем образцы подвергались отжигу при температуре $T = 800^\circ\text{C}$ и давлении 1 Торр в воздушной атмосфере. На основании рентгеноструктурных, электронно-микроскопических и рамановских исследований было установлено, что кремниевая пленка имеет смешанный аморфно-нанокристаллический фазовый состав [16,18]. На рис. 1 приведены изображения поверхности (111) незаполненного опала и инвертированной структуры, полученные в сканирующем электронном микроскопе. Инвертированная структура была приготовлена из композита опал–Si вытравливанием SiO_2 водным раствором плавиковой кислоты, как описано в [19] (аналогичная процедура инвертирования опалов, заполненных кремнием, использовалась в работе [14]). Отобранные для дальнейших исследований образцы имели размеры $5 \times 5 \times 0.4 \text{ мм}^3$. Оптический контраст в инвертированных структурах составлял $\eta \approx 3.5$. Как уже отмечалось выше, разработанная технология позволяет плавно изме-

нять степень заполнения пор кремнием. Этот технологический прием предполагается использовать в будущем для оптимизации фотонных свойств инвертированных структур. В частности, расчет показывает [15], что при неполном заполнении пор опала кремнием возможно двукратное увеличение ширины полной запрещенной зоны.

При анализе оптических свойств мы предполагаем, что в структурах на основе опалов вследствие периодической модуляции диэлектрических свойств собственные электромагнитные состояния имеют характер блоховских волн. В эксперименте при зеркальном отражении света регистрируется то состояние, которое возбуждается на длине волны падающего света и приводит к переизлучению света в зеркальном направлении. Как в задаче о пропускании света [20], одномерный характер отражения света позволяет воспользоваться моделью фотонного кристалла в виде диэлектрической сверхрешетки, аналогичной электронной модели Кронига–Пенни [21]. В случае бесконечной структуры это приводит к дисперсионному уравнению

$$\cos(qd) = \cos(k_1a) \cos(k_2b) - \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}} + \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right) \sin(k_1a) \sin(k_2b) \quad (1)$$

для электромагнитных блоховских состояний с квази-волновым числом q (ср. с теорией оптических фильтров [22]). Здесь $k_i = \sqrt{\varepsilon_i}(\omega/c)$, ε_i — диэлектрическая проницаемость, равная ε_1 в слое толщиной a и ε_2 в слое толщиной b , причем период структуры $d = a + b$.

Одной из трудностей теории является неприменимость длинноволнового приближения ”эффективной среды” к фотонным кристаллам с $d \sim 2\pi c/\omega$. Это означает, что хотя диэлектрические проницаемости (показатели преломления) компонент фотонного кристалла хорошо определены, соответствующие пространственно усредненные величины имеют ограниченный смысл. Причиной является сильная модуляция электромагнитного поля в пределах элементарной ячейки. Однако, несмотря на указанные ограничения, ”средние” значения диэлектрических параметров удобно использовать для иллюстрации поведения ширины и положения запрещенной зоны электромагнитных состояний фотонного кристалла.

Имея это в виду, свойства структур на основе опалов, проявляющиеся при отражении света по нормали к ростовой поверхности (111), будем характеризовать ”усредненной” диэлектрической функцией

$$\bar{\varepsilon}(z) = \varepsilon_s S(z) + \varepsilon_v [1 - S(z)], \quad (2)$$

зависящей от координаты z вдоль нормали к поверхности образца. Здесь ε_s и ε_v относятся к материалам, заполняющим объем шаров и пор, причем в случае неоднородного заполнения указанных объемов берутся соответствующие объемно усредненные значения. Геометрия структуры задается радиусом шаров r и их

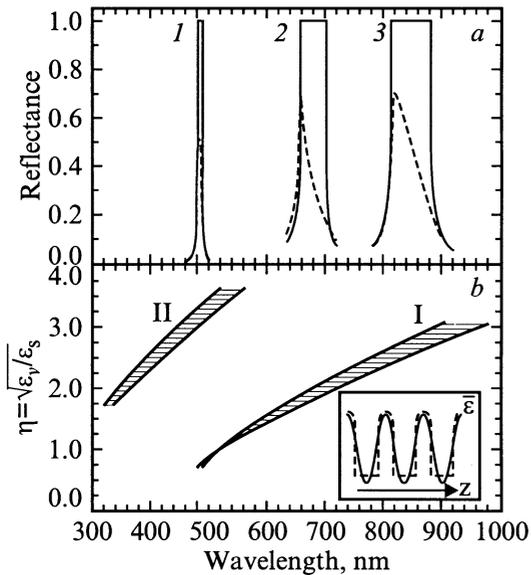


Рис. 2. Теоретические оценки: *a* — коэффициент отражения света по нормали к ростовой поверхности (111) композитов на основе опала; *b* — положение и ширина двух низших по энергии запрещенных зон (I и II) при варьировании параметра $\eta = \sqrt{\epsilon_v/\epsilon_s}$ ($\sqrt{\epsilon_v}$ — объемный показатель преломления наполнителя и $\sqrt{\epsilon_s} = 1.37$ для шаров SiO_2). *a* — коэффициент отражения вычислялся без учета границы раздела вакуум/опал; сплошные кривые соответствуют отсутствию поглощения, штриховые соответствуют значениям объемного коэффициента поглощения наполнителя: 1 — 0 (вакуум), 2 — 0.1 (частичное заполнение пор кремнием, показатель преломления $\sqrt{\epsilon_{\text{Si}}} = 3.7$), 3 — 0.24 (полное заполнение пор кремнием, $\sqrt{\epsilon_{\text{Si}}} = 3.5$). На вставке (*b*) — схема аппроксимации профиля диэлектрической проницаемости в отсутствие поглощения.

упаковкой в гранцентрированной кубической структуре. Функция заполнения $S(z)$ определяет, какая часть плоскости в сечении, заданном координатой z , занята шарами. Дальнейший качественный анализ проводился на основе уравнения (1), в котором параметры ϵ_i аппроксимировались на основе $\bar{\epsilon}(z)$ из (2) при фиксированном соотношении между a и b и условии, что для направления [111] в опалах $d = r\sqrt{8/3}$. При такой аппроксимации методом матриц переноса (задача ставится аналогично [23]) вычислялись зонный спектр и такие наблюдаемые оптические характеристики, как коэффициенты отражения и пропускания света.

В рамках описанной выше модели мы предварительно исследовали теоретически влияние величины объемного показателя преломления наполнителя $\sqrt{\epsilon_v}$ на спектральную зависимость коэффициента отражения (рис. 2, *a*) и на положение и ширину запрещенных зон (рис. 2, *b*). В качестве $\sqrt{\epsilon_v}$ для кремния использовались известные комплексные показатели преломления объемных образцов с учетом сильной дисперсии в исследуемой спектральной области. Для шаров SiO_2 в опале принято

$\sqrt{\epsilon_s} = 1.37$. Теоретические спектры отражения по нормали к поверхности (111), приведенные на рис. 2, *a*, отчетливо выявляют наличие запрещенной зоны (представлены данные только для первой запрещенной зоны). Сплошные кривые, соответствующие пренебрежимо малому поглощению, демонстрируют полное отражение, связанное с наличием запрещенной зоны для распространения света. При учете поглощения (штриховые кривые) форма спектра изменяется, но положение и ширина спектральных особенностей приблизительно сохраняются в пределах соответствующих запрещенных зон. Общее представление о параметрах запрещенной фотонной зоны дает рис. 2, *b*. На нем показаны ширина и положение двух первых (по энергии) запрещенных зон при варьировании параметра $\eta = \sqrt{\epsilon_v/\epsilon_s}$ в отсутствие поглощения в структуре.

Для экспериментальной проверки этих оценок были измерены спектры зеркального отражения света синтезированных материалов от поверхности (111). Чтобы исключить вклад в измеряемый сигнал, обусловленный полидоменной структурой исследуемых образцов, мы применили технику оптического микроскопа [24]. Свет от лампы накаливания при нормальном угле падения фокусировался на образце микрообъективом. Этот же объектив собирал отраженный свет и одновременно фокусировал изображение поверхности образца с увеличением примерно 50х на промежуточной щели, установленной перпендикулярно входной щели спектрометра. Телесный угол, при котором проводились измерения, не превышал 6° . Плоскость промежуточной щели проецировалась на плоскость входной щели с помощью кварцевого световода. Варьируя величину рас-

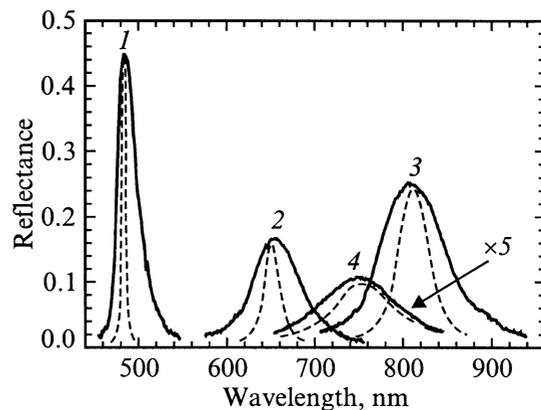


Рис. 3. Измеренные (сплошные линии) и рассчитанные (штриховые линии) при нормальном падении света спектры отражения от плоскости (111) композитных структур на основе опалов: 1 — незаполненная, 2 — частично заполненная кремнием, 3 — полностью заполненная кремнием, 4 — инвертированная. Коэффициент отражения вычислялся без учета границы раздела вакуум/опал. 1–3 — специально подготовленная полированная поверхность, измерения методом оптической микроскопии [24]; 4 — неположенная поверхность. Из экспериментальных спектров удален фон, связанный с диффузной компонентой отраженного света.

крытия взаимно перпендикулярных щелей, мы выбрали для исследований область на поверхности образца в пределах одного домена. На рис. 3 приведены экспериментальные спектры для опалов четырех типов: незаполненного, частично заполненного кремнием, полностью заполненного кремнием и инвертированного. По мере увеличения контраста спектры отражения сдвигаются в длинноволновую сторону и уширяются. Эти закономерности подтверждаются теоретическими расчетами, результаты которых показаны штриховыми линиями на рис. 3. Теоретические спектры подгонялись под экспериментальные путем небольших вариаций мнимой части диэлектрической проницаемости по толщине структуры. Это можно интерпретировать как учет рассеяния света в фотоннокристаллических структурах, с которым связан дополнительный вклад в коэффициент экстинкции. Полученное качественное согласие экспериментальных спектров с теоретическими позволяет утверждать, что наблюдаемые максимумы отражения действительно обусловлены наличием запрещенных фотонных зон.

Таким образом, результаты сравнения данных эксперимента с теорией, предсказывающей "одномерную" запрещенную зону, показывают, что возникающие в спектрах отражения максимумы являются следствием брэгговской дифракции электромагнитных волн на одномерно-периодической диэлектрической структуре исследуемых образцов. Мы также показали, что степень заполнения пор в кристаллических опалах можно весьма точно контролировать с помощью предложенной в данной работе технологической методики. Это позволяет получать фотонные кристаллы с заданными положением и шириной запрещенной зоны.

Авторы благодарят М.В. Заморянскую и А.В. Нащекину за проведение электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-02-16924) и программы Министерства науки "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 97-2016).

Список литературы

- [1] *Photonic Band Gap Materials*, ed. by C.M. Soukoulis [Advanced Studies Institute of NATO, Ser. E (Kluwer, Dordrecht, 1996) v. 315].
- [2] E. Yablonovitch. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2059 (1987).
- [3] S. John. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2486 (1987).
- [4] J.D. Joannopoulos, P.R. Villeneuve, S. Fan. *Nature*, **386**, 143 (1997).
- [5] J.G. Fleming, Shawn-Yu Lin. *Optics Lett.*, **24**, 49 (1999).
- [6] Y. Yamamoto, R.E. Slusher. *Physics Today*, **46**, 66 (1993).
- [7] С.Я. Килин. *УФН*, **169**, 507 (1999).
- [8] В.Н. Богомолов, Т.М. Павлова. *ФТТ*, **29**, 826 (1995).
- [9] A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius. *Nature*, **385**, 321 (1997).
- [10] H. Míguez, C. López, F. Meseguer, A. Blanco, L. Vázquez, R. Mayoral, M. Ocaña, Y. Fornés, A. Mifsud. *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 1148 (1997).
- [11] Yu.A. Vlasov, V.N. Astratov, A.V. Baryshev, A.A. Kaplyanskii, O.Z. Karimov, M.A. Limonov. *Phys. Rev. E*, **61**, 5784 (2000).
- [12] S.G. Romanov, H.M. Yates, M.E. Pemble, R.M. De La Rue. *J. Phys: Condens. Matter*, **12**, 8221 (2000).
- [13] В.Н. Богомолов, Д.А. Курдюков, А.В. Прокофьев, С.М. Самойлович. *Письма ЖЭТФ*, **63**, 520 (1996).
- [14] A. Blanco, E. Chomski, S. Grabtck, M. Ibisate, S. John, S.W. Leonard, C. López, F. Meseguer, H. Míguez, J.P. Mondia, G.A. Ozin, O. Toader, H.M. van Driel. *Nature*, **405**, 437 (2000).
- [15] K. Bush, S. John. *Phys. Rev. E*, **58**, 3896 (1998).
- [16] В.Н. Богомолов, В.Г. Голубев, Н.Ф. Картенко, Д.А. Курдюков, А.Б. Певцов, А.В. Прокофьев, В.В. Ратников, Н.А. Феоктистов, Н.В. Шаренкова. *Письма ЖТФ*, **24**, 90 (1998).
- [17] V.N. Bogomolov, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, R. Schwarz, J. Sloan, L.M. Sorokin. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 1021 (2000).
- [18] V.N. Bogomolov, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, J.L. Hutchison, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov, R. Schwarz, J. Sloan, L.M. Sorokin. *Abstr. Symp. "Amorphous and Heterogeneous Silicon Thin Films — 2000"*, A. 24.4.1 (2000 MRS Spring Meeting, San Francisco).
- [19] V.G. Golubev, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A.B. Pevtsov. *Abstracts 25th Int. Conf. Phys. Semicond.* (Osaka, Japan, 2000) p. 1000.
- [20] Yu.A. Vlasov, M.A. Kalitievskii, V.V. Nikolaev. *Phys. Rev. B*, **60**, 1555 (1999).
- [21] Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *Статистическая физика* (М., Наука, 1978) ч. 2.
- [22] А. Ярив, П. Юх. *Оптические волны в кристаллах* (М., Мир, 1987) [Пер. с англ.: A. Yariv, P. Yeh. *Optical Waves in Crystals* (N.Y.–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore, John Wiley & Sons, 1984)].
- [23] В.А. Кособукин. *ФТТ*, **34**, 3107 (1992).
- [24] Yu.A. Vlasov, M. Deutsch, D.J. Norris. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 1627 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

Photonic crystals with tunable band gap prepared on the base of filled and inverted opal–silicon composites

V.G. Golubev, V.A. Kosobukin, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov

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

Abstract Three-dimensional opal–silicon composites with both direct (different extent of filling of opal voids with silicon) and inverted structures are synthesized and their structural analysis is carried out. Specular reflection spectra from the (111) surface of the composites are measured in the spectral range 400–900 nm. The observed spectral features are studied theoretically and interpreted as manifestation of a photonic band gap in the [111] direction, tunable by the position and width in the visible and near-infrared spectral range.