

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Головань Леонид Анатольевич

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
И ДИЭЛЕКТРИКОВ
НА ИХ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Специальность: 01.04.21 — лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва — 2008

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	8
1. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ И ФОТООННЫХ СРЕД НА ИХ ОСНОВЕ	21
1.1. Электрохимическое травление	23
1.1.1. Пористый кремний	25
1.1.2. Окисленный пористый кремний	34
1.1.3. Пористый фосфид галлия	36
1.1.4. Пористый оксид алюминия	41
1.2. Фотонно-кристаллические структуры на основе пористых полупроводников	43
1.3. Щелевые кремниевые структуры	45
1.4. Выводы	47
2. ЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ	49
2.1. Модели эффективной среды	49
2.1.1. Ламинарная структура	51
2.1.2. Модель Максвелла-Гарнетта	53
2.1.3. Модель Бруггемана	54
2.1.4. Обобщение моделей эффективной среды на случай анизотропии	56

2.1.5. Влияние размеров компонентов пористой среды на её оптические свойства	59
2.1.5.1. Сферические частицы	59
2.1.5.2. Частицы в форме эллипсоида	62
2.2. Двулучепреломление в наноструктурированных полупроводниках и диэлектриках	64
2.2.1. Методика измерений	64
2.2.2. Пористый кремний	68
2.2.2.1. Двулучепреломление пористого кремния	68
2.2.2.2. Дисперсия показателей преломления и моделирование оптической анизотропии в пористом кремнии	74
2.2.2.3. Роль динамической деполяризации в дисперсии оптических параметров пористого кремния	79
2.2.3. Окисленный пористый кремний	82
2.2.3.1. Двулучепреломление окисленного пористого кремния	82
2.2.3.2. Дисперсия оптических параметров и моделирование оптической анизотропии в окисленном пористом кремнии	85
2.2.4. Пористый фосфид галлия	87
2.2.5. Пористый оксид алюминия	89
2.2.6. Двулучепреломление в щелевых кремниевых структурах в широком диапазоне	92
2.3. Упорядоченные оптически неоднородные среды (фотонные кристаллы) на основе пористых полупроводников	95
2.3.1. Одномерные фотонно-кристаллические структуры на основе пористого кремния	96

2.3.1.1.	Спектры отражения	96
2.3.1.2.	Дисперсионные свойства	97
2.3.1.3.	Одномерные фотонно-кристаллические структуры на основе окисленного пористого кремния	102
2.3.2.	Двумерные фотонно-кристаллические структуры на основе пористого оксида алюминия	103
2.4.	Неупорядоченные оптически неоднородные системы на основе пористых полупроводников	105
2.4.1.	Эффекты локализации света при его рассеянии .	105
2.4.2.	Рассеяние света в пористом фосфиде галлия . .	107
2.4.2.1.	Спектры рассеяния света в пористом фосфиде галлия	107
2.4.2.2.	Динамика рассеяния света в пористом фосфиде галлия	107
2.5.	Усиление эффективности комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых структурах . . .	112
2.6.	Выводы к главе 2	116
3.	ФАЗОВОЕ СОГЛАСОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕНЕРАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ ГАРМОНИК В ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ С ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕМ ФОРМЫ	119
3.1.	Фазовое согласование процесса генерации второй гармоники в объёме двулучепреломляющего мезопористого кремния	121
3.1.1.	Условия фазового согласования	121
3.1.2.	Экспериментальное исследование генерации второй гармоники в объёме пористого кремния . .	125

3.1.2.1. Зависимость сигнала второй гармоники в пористом кремнии от угла падения излучения	125	
3.1.2.2. Фазовое согласование для генерации второй гармоники в пористом кремнии при заполнении пор диэлектрическими жидкостями	130	
3.2. Фазовое согласование процесса генерации третьей гармоники в объёме двулучепреломляющего мезопористого кремния	133	
3.2.1. Решение волнового уравнения и условия фазового согласования	133	
3.2.2. Экспериментальное исследование генерации третьей гармоники в объёме пористого кремния .	137	
3.3. Генерация третьей гармоники в объёме двулучепреломляющего окисленного пористого кремния	145	
3.3.1. Условия фазового согласования	145	
3.3.2. Экспериментальное исследование генерации третьей гармоники в объёме окисленного пористого кремния	145	
3.4. Выводы	149	
4. МОДИФИКАЦИЯ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ	НЕЛИНЕЙНОЙ В ПОРИСТЫХ ДИЭЛЕКТРИКАХ	151
4.1. Эффективная нелинейно-оптическая восприимчивость нанокомпозитной среды	152	
4.2. Эффективные нелинейные восприимчивости пористых полупроводников и диэлектриков: модель	155	

4.2.1. Нелинейная восприимчивость кристаллического кремния	155
4.2.1.1. Вторая гармоника	155
4.2.1.2. Третья гармоника	158
4.2.2. Симметрия кубической восприимчивости двулучепреломляющего пористого кремния и окисленного пористого кремния	159
4.2.3. Оценки величин кубической восприимчивости двулучепреломляющего пористого кремния	162
4.3. Эффективные нелинейные восприимчивости пористых полупроводников и диэлектриков: эксперименты	165
4.3.1. Генерация второй гармоники в микро- и мезопористом кремнии	165
4.3.2. Генерация третьей гармоники в микро- и мезопористом кремнии	170
4.3.3. Причины роста эффективности процесса генерации третьей гармоники в мезопористом кремнии	182
4.3.4. Генерация третьей гармоники в окисленном пористом кремнии	184
4.4. Выводы	185
5. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОПТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ	187
5.1. Генерация второй гармоники в многослойных структурах на основе микропористого кремния	188
5.2. Генерация второй и третьей гармоник в структурах на основе мезопористого кремния	193
5.2.1. Изотропные слои мезопористого кремния	193
5.2.2. Анизотропные слои пористого кремния	196

5.2.2.1. Генерация второй гармоники	196
5.2.2.2. Генерация третьей гармоники	201
5.3. Эффекты локализации света в нелинейно-оптических взаимодействиях в пористом фосфиде галлия	205
5.3.1. Ориентационные зависимости сигнала второй и третьей гармоник	206
5.3.2. Роль эффектов локализации света и фазового согласования в нелинейно-оптических процессах в пористом фосфиде галлия	209
5.4. Выводы	220
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	222
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	225

ВВЕДЕНИЕ

Возрастающие потребности в передаче данных требуют создания новых приборов и устройств, позволяющих в широком спектральном диапазоне осуществлять быстрое переключение и изменять частоту сигнала. Дальнейшее развитие таких систем будет в основном определяться возможностью генерировать, переключать и детектировать оптический сигнал, используя нелинейно-оптические процессы. В то же время современные телекоммуникационные технологии требуют миниатюризации устройств для управления распространением изучения. Однако большинство имеющихся на сегодня нелинейно-оптических кристаллов обладают либо сравнительно малой нелинейной восприимчивостью, но при этом в них возможна большая длина нелинейно-оптического взаимодействия, например за счёт фазового согласования процесса, либо, наоборот, при большой нелинейной восприимчивости длина взаимодействия очень мала и зачастую ограничена несколькими длинами волн. В связи с этим встает необходимость в развитии новых подходов, которые приведут к формированию новых искусственных материалов на основе наноструктур, позволяющих сочетать высокую нелинейную восприимчивость с большой длиной взаимодействия.

Получение и исследование новых материалов с требуемыми структурными и оптическими свойствами представляет собой актуальную задачу современной лазерной физики, решаемую методами нанотехнологии. Для этого проводится „сборка“ тем или иным способом нанокристаллов или нанокластеров, электронные и оптические свойства которых определяются их размером и формой. Оптические свойства ансамбля наночастиц будут определяться не только взаимодействием между атомами, но и взаимным

расположением нанокластеров, а также их объемной долей. Важным примером таких сред являются пористые полупроводниковые и диэлектрические материалы, образующиеся в результате процесса электрохимического травления. Они представляют собой нанокомпозитные среды, образованные пустотами в объеме (порами) и оставшимися после удаления части материала нанокристаллами или нанокластерами полупроводника.

Всё вышесказанное объясняет **актуальность** детального изучения оптических свойств пористых полупроводников и диэлектриков, поскольку указанные материалы, как свидетельствуют результаты недавних исследований, могут обладать высокой эффективной нелинейной восприимчивостью и позволяют осуществить фазовое согласование нелинейно-оптических процессов. Широкое применение могут найти и линейные оптические свойства пористых сред, например двулучепреломление формы. Надо отметить, что важным достоинством устройств на основе пористых полупроводников является возможность легко интегрировать их с существующими полупроводниковыми оптическими и электронными элементами. С фундаментальной точки зрения пористые полупроводники и диэлектрики, структурные параметры которых можно варьировать в широких пределах, меняя режимы их изготовления, являются замечательными модельными объектами для изучения электродинамики нанокомпозитных сред, в частности исследования влияния таких факторов как квантово-размерный эффект, адсорбция молекул и эффекты локального поля на оптические свойства наносистем. В рамках настоящей работы основное внимание уделяется проявлениям эффектов локальных полей и исследованием возможностей управления с их помощью фотонными свойствами пористых полупроводников и диэлектриков.

Детальное исследование роли именно эффектов локального поля на линейные и нелинейные оптические свойства пористых полупроводников и составляло **цель диссертационной работы**. Для этого были поставлены и решались следующие конкретные задачи:

1. Разработка методов формирования пористых полупроводников и диэлектриков, а также структур на их основе.
2. Изучение влияния структуры пористых полупроводников на линейные оптические свойства пористых полупроводников, в частности величины эффективного показателя преломления и двулучепреломления для оптически однородных сред и длину свободного пробега фотона для рассеивающих сред.
3. Развитие теоретического подхода, позволяющего описать двулучепреломление формы в пористых полупроводниках и диэлектриках.
4. Исследования возможности увеличения длин нелинейно-оптических взаимодействий за счёт достижения фазового синхронизма в пористых полупроводниках с двулучепреломлением формы.
5. Определение модификации тензора эффективной нелинейной восприимчивости пористых полупроводников и диэлектриков и установление связи компонент тензора со структурными параметрами пористых слоёв.
6. Изучение особенностей нелинейно-оптических процессов в многослойных периодических структурах на основе пористых полупроводников.
7. Исследование нелинейно-оптических процессов в оптически неоднородных пористых полупроводниках, обладающих сильным рассеянием света.

В настоящей работе в качестве **объектов исследования** рассматриваются такие среды, как пористый кремний (ПК), окисленный пористый кремний (ОПК), пористый фосфид галлия (ПФГ), пористый оксид алюминия (ПОА). Данные материалы представляют большую часть пористых сред, представляющих интерес для фотоники. Важно отметить, что они допускают варьирование как структурных, так и оптических параметров в широких пределах. Так, в зависимости от материала и условий формирования размеры пор и нанокластеров составляли от единиц нанометров

(микропористые материалы) до долей микрометра (макропористые материалы).

Для решения поставленных задач использовались разнообразные **экспериментальные и теоретические методы**. Модельные образцы низкоразмерных структур формировались посредством химического и электрохимического травления полупроводниковых кристаллов. Исследование структурных свойств низкоразмерных объектов проводилось методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции. Оптические свойства изготовленных слоёв пористых полупроводников изучались методами спектроскопии видимого и инфракрасного диапазонов, генерации второй и третьей оптических гармоник, спонтанного комбинационного рассеяния света, комбинационного антистоксова рассеяния света. Эксперименты выполнялись с использованием наносекундных и пикосекундных лазерных систем на основе кристаллов Nd:YAG, Nd:YVO₄, фемтосекундной лазерной системе на основе кристалла Cr:форстерита, параметрического генератора света и волоконно-оптического генератора континуума. Для описания оптических свойств пористых полупроводников использовались теоретические модели, основанные как на статическом, так и на динамическом приближениях эффективной среды. Выполненный в работе теоретический анализ нелинейно-оптических процессов основан на решении волнового уравнения с нелинейным источником в приближении медленно меняющихся амплитуд.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы.

Первая глава диссертации посвящена анализу имеющихся в литературе основных сведений о методах получения и структурных свойствах пористых полупроводников и диэлектриков. Главным образом рассматривается метод электрохимического травления кристаллических полупроводников и алюминиевой фольги. Обсуждается влияние режимов травления и уровня легирования пластины на размер и упорядоченность пор. На основании вы-

полненного анализа и оригинальных данных сделан вывод о возможности контролируемого формирования пористых полупроводников и диэлектриков и многослойных структур на их основе.

Во второй главе дан обзор основных моделей эффективной среды (Максвелла-Гарнетта и Бруггемана) и их обобщения на случай анизотропных сред. Приводятся экспериментальные данные о двулучепреломлении формы пористых полупроводников и диэлектриков, обусловленном преимущественной ориентацией пор вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$. В частности показано, что при использовании в качестве подложки сильнолегированного кремния с ориентацией поверхности (110) , сформированный на нём мезопористый (размер пор порядка $10\ldots100$ нм) слой будет проявлять свойства отрицательного кристалла, оптическая ось которого совпадает с кристаллографическим направлением $[001]$. Измеренная экспериментально дисперсия показателей преломления для мезопористого кремния позволила провести сравнение с результатами моделирования, выполненного в рамках приближения эффективной среды. Показано, что данная модель даёт хорошее описание оптических свойств анизотропных слоёв ПК. Вместе с тем, однако, показано, что данное приближение неприменимо для длин волн меньше $0,6$ мкм. Продемонстрировано также двулучепреломление формы в окисленном пористом кремнии, пористом фосфиде галлия и пористом оксида алюминия. Измерены спектры пропускания/отражения многослойных периодических структур, изготовленных на основе ПК и ОПК, на основании полученных данных определены дисперсионные характеристики многослойных структур (величины групповой скорости и дисперсии второго порядка). Важную часть работы составляет изучение распространения лазерного излучения в макропористом фосфиде галлия. Данные, полученные методом оптического гетеродинирования, указывают на увеличение средней длины свободного пробега фотона и усиление роли локализации света с ростом пористости.

Третья глава диссертации посвящена исследованию возможностей до-

стижения фазового синхронизма в пористых полупроводниках и диэлектриках. В ней рассматриваются процессы генерации второй и третьей гармоник (ВГ, ТГ) лазерного излучения в ПК и генерации ТГ в ОПК. Данные материалы выбраны потому, что обладают сравнительно большой величиной двулучепреломления, а расположение оптической оси в плоскости образца обеспечивает наиболее удобную геометрию эксперимента. Продемонстрирована зависимость сигнала ВГ от угла падения излучения на слой ПК (мейкеровские биения). В выполненных расчётах определены условия достижения фазового согласования в слоях ПК и ОПК, результаты которых нашли своё подтверждение в экспериментах. Показано, что двулучепреломление в мезопористом кремнии слишком велико для осуществления синхронной генерации ВГ, однако, заполнение пор диэлектрическими жидкостями, поникающее анизотропию, позволяет добиться фазового согласования при повороте образца вокруг оси, перпендикулярной его оптической оси. Факт достижения фазового синхронизма подтверждается ростом сигнала ВГ при заполнении пор, зависимостью сигнала ВГ от угла падения излучения на образец и изменением поляризационных зависимости сигнала ВГ. Дано теоретическое описание процесса генерации ТГ в ПК и ОПК путём решения волнового уравнения с нелинейным источником в приближении медленно меняющихся амплитуд. В эксперименте для накачки ТГ использовался параметрический генератор света, перестройка длины волны которого позволила осуществить синхронный процесс генерации. Результаты расчётов и экспериментальные данные демонстрируют хорошее соответствие.

Анализ модификации эффективной нелинейной восприимчивости пористых полупроводников и диэлектриков по сравнению с объёмными материалами проведён в четвертой главе на примере ПК и ОПК. Анализ свойств симметрии двулучепреломляющих ПК и ОПК свидетельствует о том, что эти материалы должны обладать свойствами групп $4/mmm$ и $\infty/m\bar{m}$. Эти выводы подтверждаются результатами расчёта эффективной кубиче-

ской восприимчивости $\chi_{eff}^{(3)}$ ПК и ОПК на основе приближения эффективной среды. В рамках этого приближения двулучепреломляющий мезопористый кремний должен обладать существенно меньшей величиной кубической восприимчивости, чем кристаллический кремний; с ростом пористости её величина должна только падать, а различие компонент $\chi_{eff, 3333}^{(3)}$ и $\chi_{eff, 1111}^{(3)}$, совпадающих для кристаллического кремния, должно достигать двух порядков для высокопористых образцов. Выполненные эксперименты действительно свидетельствуют о существенном уменьшении величины $\chi_{eff}^{(3)}$ в микропористом кремнии по сравнению с кристаллическим. Вместе с тем, в мезопористом кремнии наблюдается рост эффективности генерации ВГ и ТГ на порядок, более того, отмечается рост сигналов ВГ и ТГ с увеличением пористости. Кроме того, при общем росте сигнала ориентационные зависимости сигналов ВГ и ТГ в ПК обладают менее выраженными максимумами и минимумами, чем кристаллический кремний. Определённые из анализа экспериментальных данных соотношения компонент $\chi_{eff}^{(3)}$ лишь качественно совпадают с результатами моделирования. Таким образом, показано, что модель эффективной среды не даёт верного описания эффективной кубической восприимчивости мезопористого кремния. В то же время результаты экспериментов по генерации ТГ в ОПК, нанокластеры которого отличаются меньшим показателем преломления, свидетельствуют о хорошем согласии с моделью эффективной среды. Выдвинута гипотеза о том, что причиной локального возрастания поля является слабая локализация света в результате рассеяния на наночастицах и порах и многократной интерференции рассеянного излучения как на основной частоте, так и на частотах гармоник.

В пятой главе изложены результаты исследований нелинейно-оптических процессов в оптически неоднородных структурах на основе пористых полупроводников. К числу таких систем относятся многослойные периодические структуры. Показано, что уменьшение фазовой расстройки для процесса генерации ВГ в многослойных периодических структурах

на основе микропористого кремния приводит к существенному увеличению эффективности данного процесса, которой можно управлять, меняя как величину периода структуры, так и угол падения излучения на структуру. Изучены особенности генерации ВГ и ТГ в многослойных структурах, состоящих из оптически анизотропных слоёв ПК и обнаружено влияние положения фотонной запрещенной зоны на эффективность генерации и ориентационные зависимости сигналов ВГ и ТГ. Кроме того, в данной главе на примере ПФГ обсуждаются влияние эффектов локализации на нелинейно-оптические свойства наноструктурированных сред. Обнаружено усиление эффективности генерации оптических гармоник и суммарной частоты в ПФГ по сравнению с кристаллическим фосфидом галлия. Эффективность данных процессов существенно зависит от длины волны накачки. В то же время показано, что эффективность процесса комбинационного антистоксова рассеяния света в ПФГ падает по сравнению с кристаллическим фосфидом галлия. Проводится обсуждение роли отношения длины нелинейно-оптического взаимодействия и размера нанокристалла. Зависимости сигнала ВГ от времени жизни фотона в пористом слое указывают на возможность так называемого фазового квазисогласования в оптически неоднородном слое ПФГ при рассеянии излучения.

В заключении диссертации сформулированы основные результаты и выводы работы.

Достоверность и обоснованность полученных в работе результатов определяется использованием комплекса как структурных, так и оптических экспериментальных методов исследования, а также сопоставлением данных эксперимента с выводами теоретического рассмотрения и численного моделирования изучаемых процессов.

Научная новизна работы заключается в получении фундаментальной информации о взаимосвязи структурных свойств пористых полупроводников, их линейных и нелинейных оптических свойств, а также в разработке физических моделей для их описания. Так, в настоящей работе:

1. Впервые в широком спектральном диапазоне проведено детальное исследование явления двулучепреломления формы в пористых полупроводниках и диэлектриках.
2. Предложена новая модель для описания эффективной диэлектрической проницаемости пористых полупроводников и диэлектриков, учитывающая анизотропию пор и формы нанокластеров вещества. Развит новый подход, позволяющий учесть размер нанокластеров и эффекты динамической деполяризации.
3. Впервые продемонстрирована возможность фазового согласования процессов генерации второй и третьей оптических гармоник в пористых полупроводниках, обладающих двулучепреломлением формы, и изучено влияние заполнения пор прозрачными диэлектрическими средами на эффективность данных процессов.
4. Впервые экспериментально и теоретически проведен анализ структуры тензора нелинейной кубической восприимчивости двулучепреломляющего ПК, зарегистрирован рост сигнала третьей гармоники в высокопористых слоях ПК более, чем на порядок по сравнению с кристаллическим кремнием, и показана неприменимость модели эффективной среды для описания нелинейно-оптических свойств мезопористых полупроводников.
5. Впервые детально исследовано усиление эффективности генерации второй и третьей гармоник и суммарной частоты в ПФГ, в том числе в зависимости от длины волны, пористости и длины свободного пробега фотона в пористом слое, полученные результаты связаны с эффектами локализации света в пористой среде.

Выполненные исследования поддержаны проектами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 02-02-17259, 04-02-08083, 05-02-17035, 06-02-16960 и 07-02-96406), программами Министерства образования и науки РФ, грантами Американского фонда научных исследований и разработок (Civilian Research and Development Foundation) (гранты RP2-

2275 и RE2-2369). Часть работ проведена при поддержке Национального научного фонда США (National Science Foundation).

Научные положения и научные результаты, выносимые на защиту:

1. Обнаруженное явление двулучепреломления формы в пористых полупроводниках и диэлектриках, обусловленное упорядоченным расположением пор в пористом слое, и физическая модель, описывающая данное явление в пористых полупроводниках и диэлектриках.
2. Обнаруженное фазовое согласование процессов генерации второй и третьей гармоник в ПК и ОПК и найденную возможность управлять им, заполняя поры диэлектрическими жидкостями.
3. Утверждение о модификации тензора эффективной кубической восприимчивости ПК и ОПК по сравнению с кристаллическим кремнием.
4. Теоретическая модель для описания процессов генерации второй и третьей гармоник в пористых полупроводниках и диэлектриках, учитывающая модификацию тензора эффективной нелинейной восприимчивости.
5. Обнаруженный рост эффективности процессов генерации второй и третьей оптических гармоник в мезопористом кремнии как по сравнению с микропористым, так и с кристаллическим кремнием.
6. Обнаруженное влияние эффекта слабой локализации света в ПФГ на эффективность нелинейно-оптических процессов.

Практическая ценность исследования. Полученные в диссертации результаты представляют возможности для развития новых методов преобразования частот и управления распространением лазерного излучения на основе нелинейно-оптических явлений в пористых полупроводниках и диэлектриках. Практически могут быть использованы:

1. фазовые пластинки, созданные на основе двулучепреломляющих пористых полупроводников и диэлектриков, позволяющие интегрирование с устройствами фотоники на основе кремния;

2. брэгговские зеркала и оптические фильтры на основе пористых полупроводников и диэлектриков, которые могут работать в качестве сенсоров;
 3. двулучепреломляющие слои пористых полупроводников и диэлектриков, применяемые как матрицы для внедрения наночастиц материалов, обладающих высокой нелинейной восприимчивостью, или молекул с высокой гиперполяризуемостью, что позволит сформировать компактную по размерам нанокомпозитную среду для нелинейно-оптического преобразования частоты с высокой эффективностью;
 4. эффективные преобразователи частоты на основе мезо- и макропористых полупроводников.

Личный вклад автора в проведенное исследование В диссертационной работе обобщены результаты исследований линейных и нелинейных свойств пористых полупроводников и диэлектриков, выполненные доктором наук как самостоятельно, так и в соавторстве, в том числе с коллегами, у которых докторант являлся (или является) научным руководителем. Часть работ выполнена в соавторстве с сотрудниками других кафедр физического факультета МГУ, МИЭТ, МИСиС, Института кристаллографии РАН, Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе, Центра фотокимии РАН, Университета штата Висконсин – Милуоки (США). Автору принадлежат постановки соответствующих задач, формулировка и реализация методов решения, анализ и интерпретация полученных результатов. Из материалов совместных публикаций в работе использованы лишь те результаты, в которых личный вклад автора был определяющим.

Личный вклад автора заключается в выборе объекта исследований, формулировке и реализации цели и задач работы, в том числе: формулировке основных идей развитых теоретических подходов и участии в реализации вычислений; разработке методик формирования и определения оптических параметров пористых полупроводников и диэлектриков; проведении всех экспериментальных работ по измерению оптических характеристик сформированных структур; планировании и проведении всех нелинейно-

оптических экспериментов; руководству или координации работ, включающих в себя использование различных (прежде всего структурных) методик исследований, а также в анализе и обобщении полученных результатов.

Апробация результатов работы проведена в ходе выступлений на российских и международных научных конференциях и симпозиумах, в том числе: E-MRS Spring Meeting (Страсбург, 1993, 1999), II, IV и V итальяно-российских симпозиумах по сверхбыстрым процессам ITARUS (Москва, 1999, 2003, С.-Петербург, 2001), международных симпозиумах "Наноструктуры: физика и технология"(С.-Петербург, 1999, 2001), международных конференциях "Advanced Laser Technology"(Потенца, 1999, Констанца, 2001, Рим – Фраскатти, 2004), II-V международных конференциях "Porous Semiconductors – Science and Technology"(Мадрид, 2000, Тенерифе, 2002, Кульера – Валенсия, 2004, Ситжес – Барселона, 2006), IX, X, XII, XIII международных симпозиумах по лазерной физике LPHYS (Бордо, 2000, Москва, 2001, 2003, Триест, 2004), международных конференциях по когерентной и нелинейной оптике ICONO (Минск, 2001, 2007, С.-Петербург, 2005), I российской конференции молодых ученых по физическому материаловедению (Калуга, 2001), III международной конференции по физике низкоразмерных структур PLDS-3 (Черноголовка, 2001), международной конференции молодых учёных и инженеров "Optics'01"(С.-Петербург, 2001), международной конференции по квантовой электронике (IQEC) (Москва, 2002), IX международной конференции по нелинейной оптике жидких и фоторефрактивных кристаллов (Алушта, 2002), международных конференциях по физике, химии и приложениям наноструктур Nanomeeting (Минск, 2003, 2007), IV Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейtronов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2003 (Москва 2003); X конференции по комплексным средам и материалам Bianisotropics 2004 (Гент, 2004), совещании "Нанофotonika - 2004"(Н. Новгород, 2004), II международной конференции по материаловедению и физике конденсированного состояния

(Кишинев, 2004), XX российской конференции по электронной микроскопии ЭМ'2004 (Черноголовка, 2004), международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики - 2004"(С.-Петербург, 2004), конференциях по лазерам и электрооптике / Конференции по квантовой электронике и лазерной науке CLEO/QELS (Балтимор, 2005, 2007) и CLEO/Europe - IQEC (Мюнхен, 2007), международной конференции по функциональным материалам ICFM - 2005 (Партенит, 2005).

1. МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ И ФОТОННЫХ СРЕД НА ИХ ОСНОВЕ

Одним из способов создания новых материалов с заданными структурными, электронными и оптическими свойствами является формирование наноструктурированных сред. Принципиальную роль для создания новых нанокомпозитных сред играет не только материал, используемый для их изготовления, но и их микроструктура этих сред. Свойства таких нанокомпозитов определяются размером, формой и упорядоченностью составляющих их наночастиц, а также факторами заполнения наночастицами.

Среди разнообразных наноструктурированных сред следует особо отметить пористые полупроводники и диэлектрики, образованные путем удаления части материала из объема. Возникающие при этом поры и остающиеся нанокристаллы имеют размеры от единиц до сотен нанометров. Физические свойства получившихся структур отличаются от свойств исходного материала, зачастую радикально. Можно выделить три основные причины модификации их свойств:

- 1) квантово-размерные эффекты для нанообъектов, размеры которых не превосходят длины волны де Броиля электрона;
- 2) поверхностные эффекты, связанные с появлением новых электронных и фононных состояний поверхности, площадь которой заметно (иногда на несколько порядков) увеличилась после образования пор;
- 3) локальные поля в нанокомпозитной среде, которые определяются размерами, формой и упорядоченностью нанообъектов.

Таблица 1.1. Классификация пористых сред по размеру пор

Тип пористой среды	Преобладающий размер пор в пористой среде
Микропористый	≤ 2 нм
Мезопористый	2-50 нм
Макропористый	> 50 нм

Простота методики их получения и возможность управлять их свойствами, меняя режим формирования, делают пористые полупроводники весьма удобными объектами для изучения физических явлений вnanoструктурах и создания новых фотонных сред. В рамках настоящей работы мы уделим основное внимание проявлениям эффектов локальных полей и исследованием возможностей управления с их помощью фотонными свойствами пористых полупроводников и диэлектриков.

Важной характеристикой таких сред является пористость - отношение объёма пор к полному объёму всей композитной среды. Пористость часто измеряется гравиметрически (путем взвешивания образца до и после формирования пор, а иногда и после удаления пористого слоя) и определяется следующим образом:

$$p = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad , \quad (1.1)$$

где p - пористость, а ρ и ρ_0 плотности пористого слоя и исходного материала соответственно.

Помимо пористости, весьма важными характеристиками пористых слоев, существенным образом определяющими их физические свойства, являются размер пор и оставшихся нанокристаллов, расстояние между ними, а также их морфология. Согласно классификации Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) [1] пористые материалы принято разделять на микро-, мезо- и макропористые (см. табл. 1.1).

Электрохимическое травление твердых тел, приводящее к росту пор на нанометрического размера и формированию нанокристаллов, стало одним из способов создания полупроводниковых сред с новыми свойствами. К

числу преимуществ данной методики получения наноструктур следует отнести быстроту и контролируемость процесса формирования, а также его невысокую стоимость. Пористые структуры также можно формировать с помощью литографических методов.

В данной главе мы рассмотрим способы формирования пористых полупроводников и диэлектриков: пористого кремния, окисленного пористого кремния, пористого оксида алюминия, а также фотонных сред, образованных слоями пористых полупроводников, например одномерных фотонных кристаллов.

1.1. Электрохимическое травление

Формирование пор происходит при определенных режимах электрохимической обработки (травления) полупроводников. Типичная схема установки для изготовления образцов пористых полупроводников представлена на рис. 1.1. При анодном травлении на пластину полупроводника подается положительный потенциал, в электролит же помещается проволока, которая является катодом. Процесс анодного травления зависит от обмена носителями заряда между полупроводником и электролитом и, что чрезвычайно важно, нуждается по крайней мере в одной дырке для начала процесса разрыва химической связи. При анодном травлении полупроводник является положительным электродом, и дырки, присутствующие в полупроводнике, направляются к его поверхности электрическим полем. Истощенные дырки компенсируются из внешней электрической цепи. Если источник тока снабжает необходимым числом дырок, то наблюдается полное растворение электрода. Образование дырок неоднородно на поверхности полупроводникового монокристалла, что вызывает формирование сети пор, растущих вглубь кристалла. Таким образом, на изначально однородной поверхности полупроводникового кристалла происходит распад фронта электрохимической реакции на множество изолированных микроскопических областей, устойчиво сохраняющихся на большой глубине.

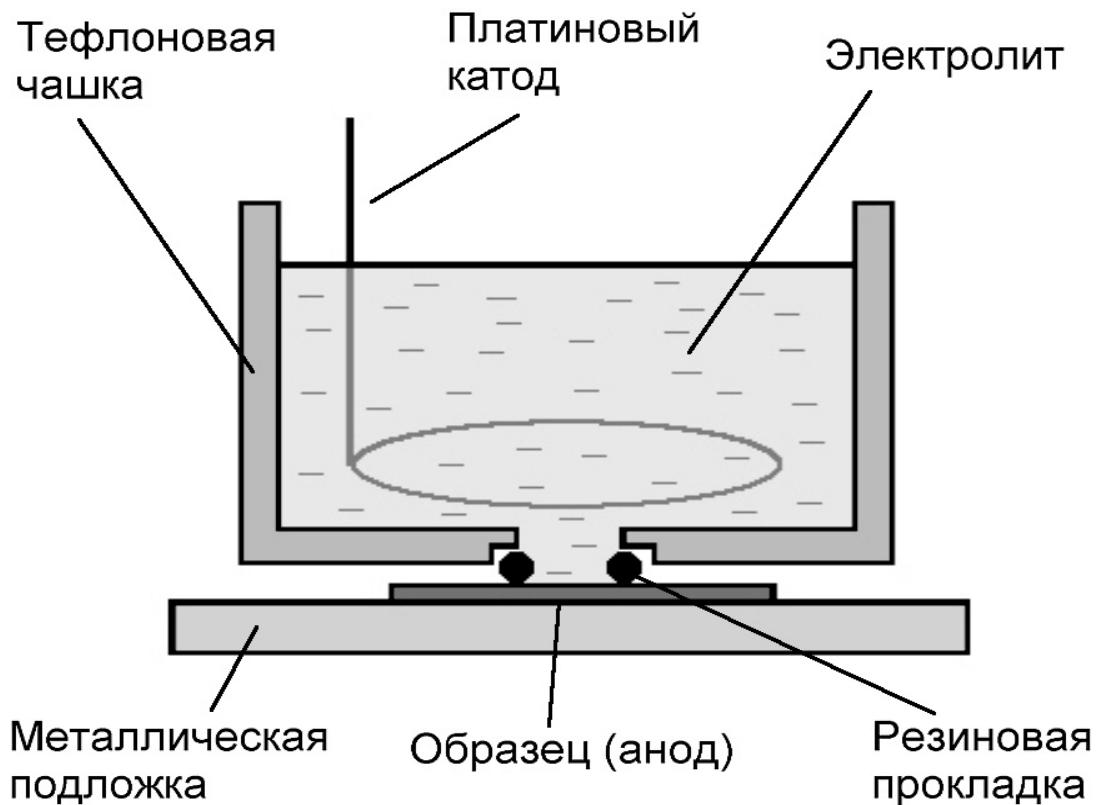


Рис. 1.1. Схематический рисунок ячейки для электрохимического формирования пористых полупроводников.

Эффекты образования пор были выявлены для Si и Ge с различными типами проводимости, тогда как в GaAs, InP, GaP, CdSe только с проводимостью *n*-типа, а для CdTe и ZnTe – только *p*-типа [2]. Образование пор не наблюдалось в более узкозонных бинарных соединениях A^{III}B^V: InAs, InSb и GaSb.

Отметим, что до сих пор не существует развитых модельных представлений, адекватно описывающих конкретные электрофизические и химические механизмы формирования пористых структур в полупроводниковых кристаллах, недостаточно ясны причины зарождения пор и привязки направлений их распространения к различным кристаллографическим осям в решётках полупроводников, не объясняется стабильность размеров и форм вытравливаемых каналов с нанометровыми сечениями на протяжённых (десятки и даже сотни микрометров) участках их прорастания в объем кристаллов.

Необходимым условием начала порообразования является превышение определенной в каждом конкретном случае пороговой величины напряжения (U_c), подаваемого на электрохимическую ячейку. При напряжениях, немногим превосходящих U_c , происходит медленное увеличение количества входных отверстий пор на поверхности кристаллов. Вновь возникающие поры могут группироваться вокруг отдельных, обычно более крупных, исходных пор, связанных с выходами на поверхность протяжённых кристаллических дефектов — дислокаций и микротрещин. Расширяющиеся на поверхности участки, занятые порами, часто приобретают геометрическую форму, отражающую кристаллическую симметрию этой поверхности. При приложенных напряжениях смещения, в несколько раз превышающих U_c , плотность входных отверстий пор, появившихся в начальный момент времени, не меняется в ходе дальнейшего процесса, протекающего исключительно в объеме кристалла. Более подробно особенности образования пор при электрохимическом травлении описаны ниже.

1.1.1. Пористый кремний

Кремний является основным материалом современной электроники. Поэтому исследование фотонных сред на его основе имеет большое практическое значение, что, в свою очередь, вызывает пристальное внимание к ним со стороны исследователей во всем мире. Наиболее активно происходит изучение фотонных сред, сформированных на основе наноструктур пористого кремния (ПК).

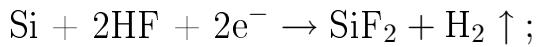
Впервые ПК был получен американским исследователем А. Улиром еще в 1956 г. [3]. Однако в течение достаточно долгого времени исследования физических свойств ПК активно не проводились, даже несмотря на обнаруженную в нем фотолюминесценцию. Интерес исследователей был сосредоточен главным образом на изолирующих свойствах ПК и окисленного ПК [4, 5]. Оптические же свойства ПК интересовали только в плане применения ПК в качестве антиотражающего покрытия [6]. Однако, начиная

с 1990 г., когда английский исследователь Л. Кэнем связал фотолюминесценцию ПК с квантово-размерным эффектом в кремниевых нанокристаллах [7], ситуация существенным образом изменилась. ПК и его оптические свойства стали объектом многочисленных исследований (см., например, обзор [8]).

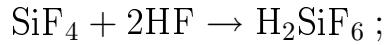
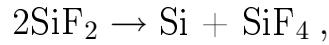
Слои ПК формируются при анодном электрохимическом травлении пластины монокристаллического кремния (c-Si). Как правило, для травления используются электролиты, представляющие собой концентрированную плавиковую кислоту (HF) или ее водно-спиртовые смеси [3, 5–10]. Известны также методы получения ПК с использованием не электрохимического, а чисто химического травления кремния. Для этого в состав раствора наряду с HF вводится сильный окислитель, например, KNO_2 , HNO_3 и т.п. [9]. Такой пористый кремний по сравнению со сформированным электрохимическим способом имеет ограниченную толщину слоя (от 100 нм до единиц мкм).

При помещении c-Si в данный электролит под действием положительного потенциала на его поверхности протекают следующие электрохимические реакции [6]:

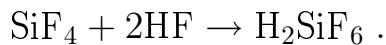
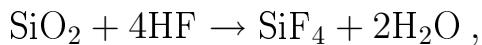
1) электрохимическая реакция образования бифторида кремния:



2) химическое восстановление кремния из бифторида кремния:



3) химическое окисление бифторида кремния до двуокиси кремния и её растворение в плавиковой кислоте:



В зависимости от условий обработки преобладает одна из реакций (2) или (3), что приводит либо к образованию ПК (1 и 2), либо к электрополировке поверхности кремния (1 и 3). Для описания характера реакций вводят понятие критической плотности тока, при превышении которой в зоне реакции недостаточно ионов F^- и равновесие смещается в сторону реакции (3), в результате чего образуется плёнка SiO_x , легко растворимая в плавиковой кислоте, т.е. происходит электрополировка Si . Процесс образования ПК определяется двумя главными факторами: 1) доставкой ионов фтора в зону реакции с образованием SiF и 2) наличием дырок в приповерхностном слое кремниевого анода. Первый фактор связан со свойствами электролита и режимом электрохимической обработки. Второе условие приводит к тому, что процессы травления кремния на подложках p и n -типов будут существенно отличаться ввиду различной концентрации дырок. Так, например, для подложек p -типа важным оказывается подвод ионов F^- , тогда как для кремния n -типа этого явно недостаточно и необходим внешний фактор, стимулирующий генерацию дырок. Последнее условие может быть достигнуто несколькими способами: нагреванием, освещением, ударной ионизацией. Процесс порообразования в кремнии n -типа облегчается с увеличением степени легирования донорными примесями и при наличии в нем структурных дефектов.

Механизм описанных процессов проиллюстрирован на рис. 1.2. Если дырка достигает поверхности кремния, то может произойти разрушение связи $Si-H$ и образуется связь $Si-F$ (шаг 1). Вследствие поляризации связи $Si-F$, другой ион F^- может образовать связь с атомом Si , при этом выделяется молекула с испусканием молекулы водорода H_2 , и один электрон эмитируется в электрод (шаг 2). Вследствие поляризации, наведенной $Si-F$ группами, плотность электронного облака $Si-Si$ остова понижается и ослабленные связи могут быть атакованы HF или H_2O (шаги 4 и 5), таким образом, что атомы кремния на поверхности остаются связанными с атомами водорода (шаг 5).

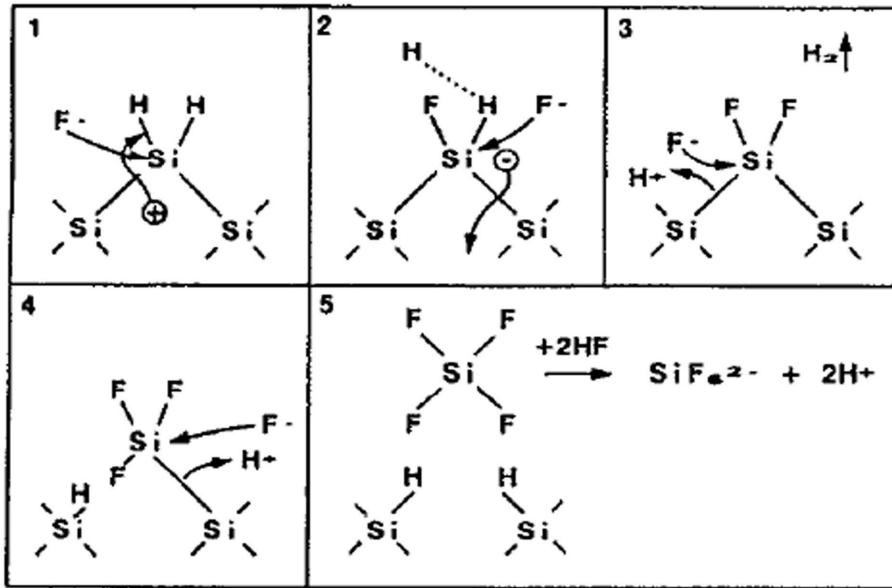


Рис. 1.2. Механизм растворения кремния, предложенный в работе [10].

Вольт-амперная характеристика системы кремний – электролит имеет немонотонную зависимость (рис. 1.3). Согласно [6], на ней можно выделить три участка. При малых напряжениях (участок 1) зависимость имеет вид, близкий к экспоненциальному, при этом происходит рост ПК. Экспоненциальная зависимость указывает на наличие потенциального барьера на границе кремний/электролит. Участок 2 - переходный между областями порообразования и электрополировки поверхности Si. При больших значениях напряжения (участок 3) происходит электрополировка кремния.

Травление в режиме формирования пор может быть обусловлено несколькими одновременно действующими механизмами. В частности, в работе [9] оно связывалось с диффузией дырок/электронов к/от поверхности кремния. Другой механизм может быть связан с высоким удельным электрическим сопротивлением ПК (10^6 Ом·см) [11]. Столь большое сопротивление объясняется низкой концентрацией свободных носителей заряда в кремниевых остатках, что, в свою очередь, обусловлено перекрытием обеднённых слоев, формируемых в процессе травления. Как следствие этого, ток направлен к вершинам пор. Квантово-размерная модель [10] объясняет формирование пористого слоя, предполагая увеличение запрещённой зоны в образующемся материале, которое вызвано ограничением движе-

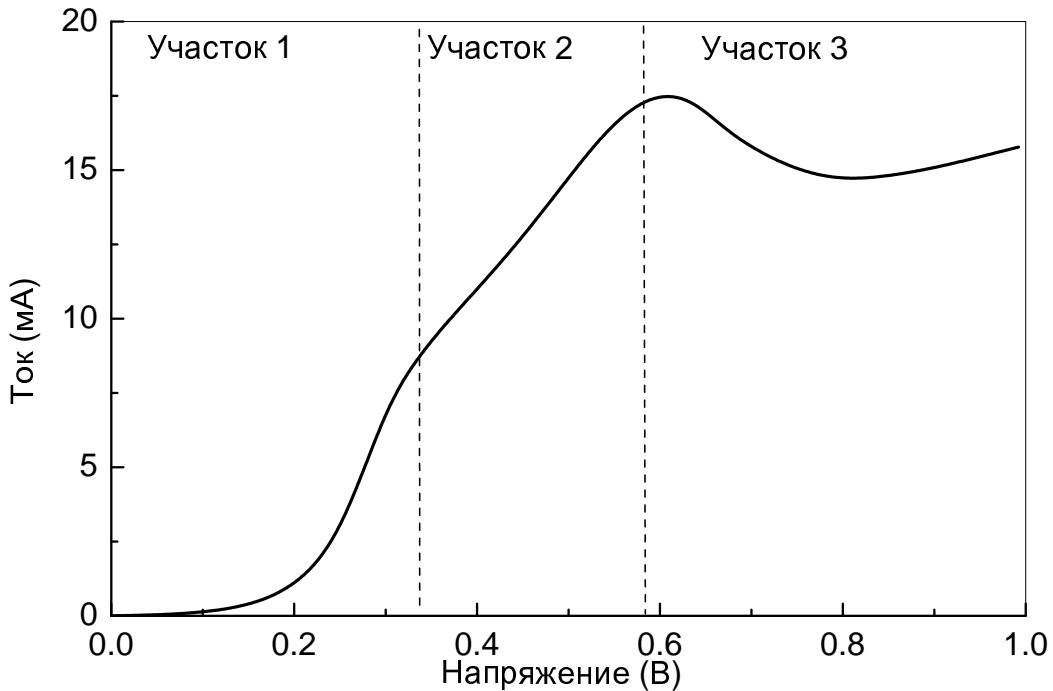


Рис. 1.3. Типичная вольт-амперная характеристика системы *p*-Si/электролит (раствор HF в этаноле). Участок 1 соответствует росту пористого кремния [6].

ния носителей заряда в пределах кремниевых остатков малых размеров, формируемых в процессе анодирования. Рост ширины запрещённой зоны ведет к уменьшению концентрации подвижного заряда в кремниевом „скелете“ и создает области обеднения. Такой механизм представляется разумным для кремния с невысоким уровнем легирования акцептором. Однако, для сильнолегированного кремния *p*-типа или кремния *n*-типа он маловероятен ввиду значительного (сотни нм) сечения получаемых кремниевых нанокластеров, что исключает заметное проявление квантово-размерного эффекта. Наконец, важную роль в процессе порообразования могут играть механические напряжения в кремнии и наличие в нем дефектов [12]. Движение пузырьков газа и продуктов реакции в направлении от дна поры и приток свежего электролита с противоположной стороны создают значительное гидродинамическое давление внутри пористого слоя, которое может достигать 80 МПа. Существенные напряжения создаются как перпендикулярном, так и в поперечном направлении к поверхности кремния. Напряжения могут вызывать возникновение микродефектов на дне

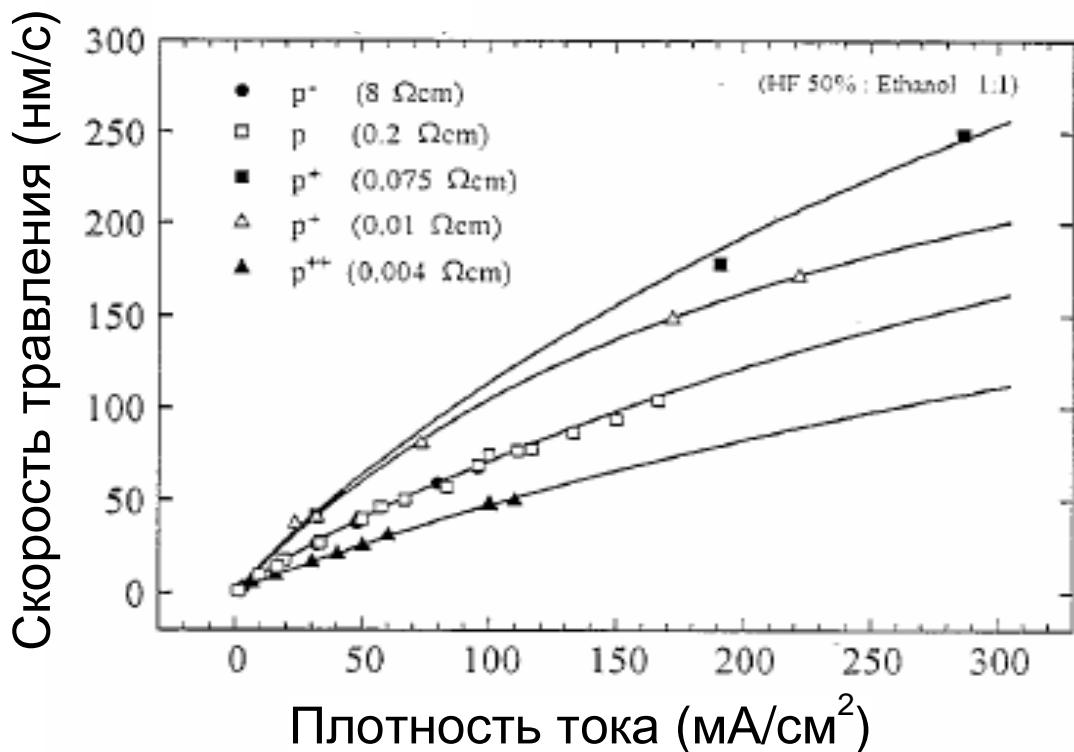


Рис. 1.4. Зависимость скорости роста пленки ПК от плотности тока для образцов, выращиваемых на подложках с-Si с различным удельным сопротивлением [13].

пор и, таким образом, служить "затравкой" для их дальнейшего роста.

Структурные свойства ПК: пористость, размер пор и степень их упорядоченности — определяются плотностью тока травления j , составом электролита (концентрацией HF), типом легирования и концентрацией примеси исходной пластины с-Si. Как правило, пористость возрастает с уменьшением концентрации HF в электролите [6]. Рисунки 1.4 [13] и 1.5 [15] дают представление об этих зависимостях для с-Si p -типа. Так, скорость роста пленки ПК возрастает с увеличением плотности тока травления образца и немонотонно зависит от концентрации примеси N . С ростом N поры увеличиваются в размере, а их расположение становится более упорядоченными (ориентированными вдоль кристаллографических осей). Сходный эффект производит и увеличение плотности тока травления. Толщина d слоя ПК определяется временем травления t . Сначала d прямо пропорциональна

**Пористость (%), скорость роста (нм/с),
валентность растворения, диаметр пор (нм)**

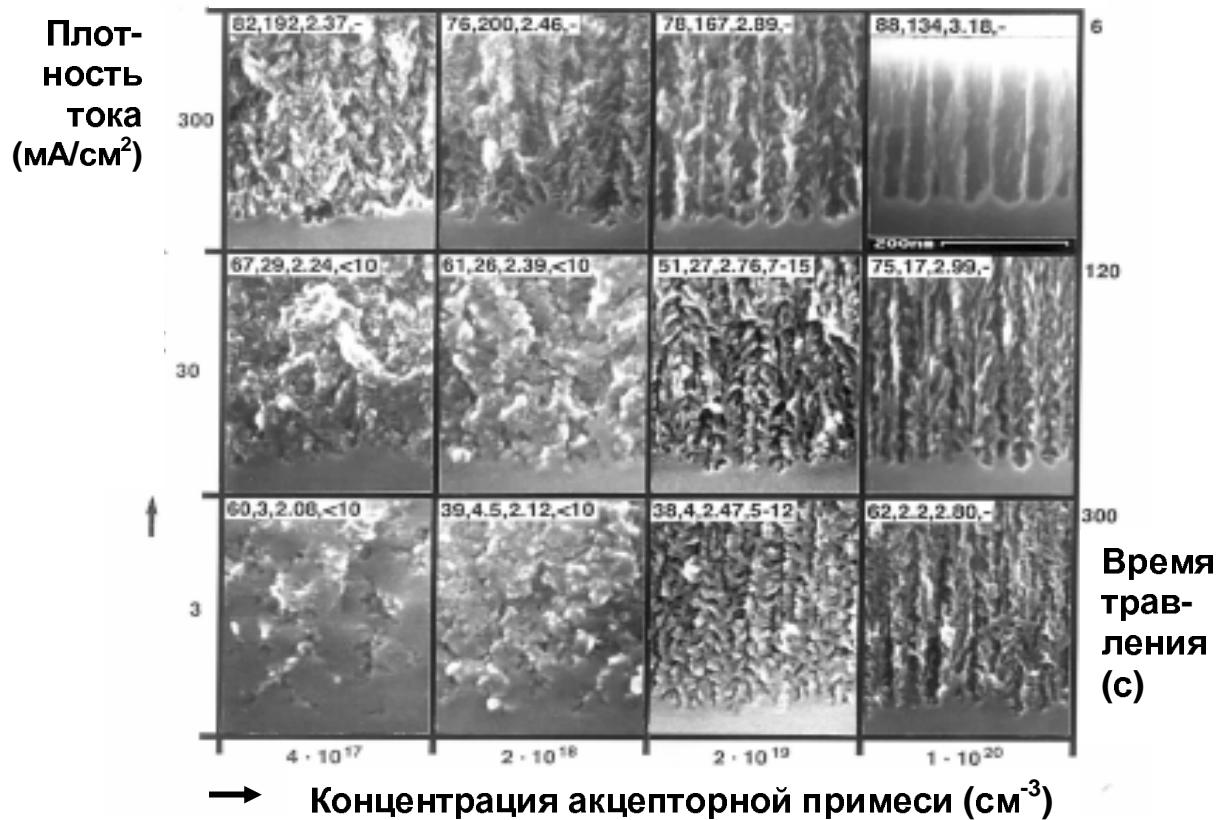


Рис. 1.5. Изображения границы раздела ПК/кремний, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, для кремния *p*-типа с ориентацией поверхности (100) при различных концентрациях примеси и токах травления (электролит HF (50%):C₂H₅OH=1:1) [15].

времени травления, при более длительной обработке в силу ряда факторов, например затруднённому транспорту ионов F⁻ через толстый пористый слой, зависимость $d(t)$ становится сублинейной.

Зависимость свойств получаемых слоев ПК от параметров травления приведена в табл. 1.2.

Как правило, для формирования ПК используются плотности тока до 300 mA/cm². Типичные толщины плёнок ПК составляют от единиц до сотен микрометров. Тот факт, что увеличение плотности тока переводит процесс травления из режима формирования пор в режим электрополировки, используется для приготовления свободных (не связанных с кремниевой подложкой) плёнок ПК; для этого в течение доли секунды осуществляется травление с значительно большей плотностью тока (свыше 500 mA/cm²).

Таблица 1.2. Влияние параметров травления на формирование слоёв пористого кремния [14].

Увеличение параметра	пористость	скорость травления	критический ток
Концентрация HF	уменьшается	уменьшается	возрастает
Плотность тока	возрастает	возрастает	–
Время травления	возрастает	практически постоянна	–
Уровень легирования (<i>p</i> -тип)	уменьшается	возрастает	возрастает

Исследование микроструктуры ПК показало, что в процессе электрохимического травления с-Si рост пор происходит преимущественно в направлениях $\langle 100 \rangle$ (рис. 1.5, 1.6а, 1.6б) [9]. Данный факт обусловлен тем, что скорости травления существенным образом зависят от кристаллографического направления, так, для осей [100], [110] и [111] скорости травления относятся как 15:10:1. Подобная анизотропия роста пор хорошо фиксируется для слоев на подложках из сильно легированного кремния *p*-типа проводимости (p^{++} -Si) или для кремния электронного типа проводимости (*n*-Si). В слоях ПК, полученных на слабо легированном кремнии *p*-типа (p^- -Si), распространение пор происходит с большей степенью неупорядоченности. Как свидетельствуют результаты экспериментов по рентгеновской дифракции и дифракции электронов, формирование пор не нарушает ближний порядок в расположении атомов кремния, т.е. в слоях ПК сохраняется кристаллическая структура кремния [8, 16] (рис. 1.6в, 1.6г).

ПК обладает весьма развитой поверхностью (до $800 \text{ м}^2/\text{г}$), поэтому следует также принимать во внимание её влияние на оптические свойства. Эти эффекты проявляются прежде всего в инфракрасном (ИК) диапазоне. При формировании ПК обрывающиеся химические связи кремния терминируются водородом, что обуславливает появление в спектрах ИК пропускания ряда линий, соответствующих колебаниям Si-H_x групп. Для свежеприготовленных образцов ПК в ИК-спектре пропускания (рис. 1.7) фиксируются преимущественно Si-H_x-группы с характерными частотами в диапазонах

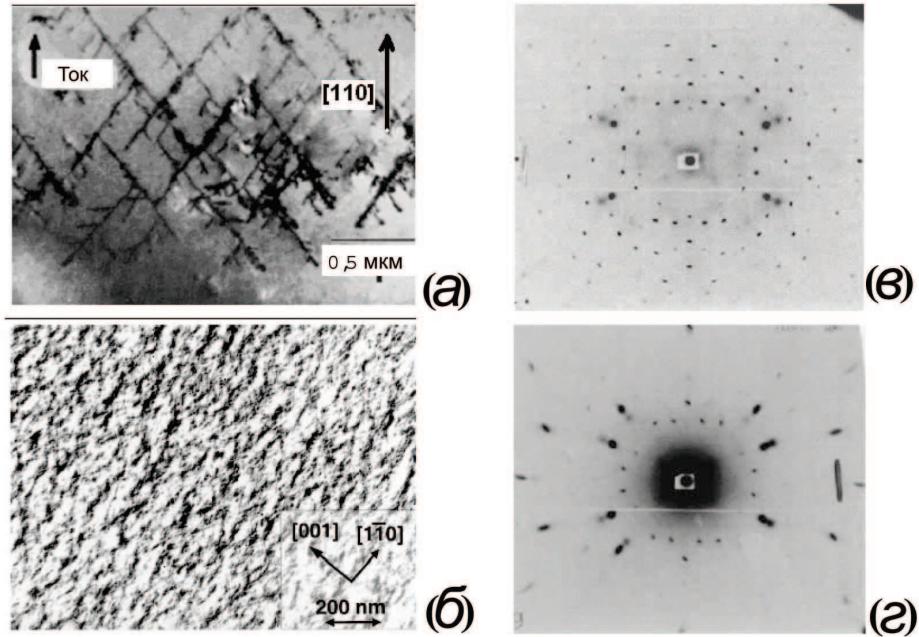


Рис. 1.6. Результаты исследований структуры ПК с исходной ориентацией поверхности (110) методами просвечивающей электронной микроскопии: изображение поперечного среза слоя макропористого ПК; рисунок лежит в плоскости ($\bar{1}12$) [8] (а), изображение поверхности мезопористого кремния [17] (б) и рентгеновской дифракции: с-Si (в) и мезопористый кремний (г).

$2060\text{-}2190\text{ cm}^{-1}$ (моды сжатия-растяжения), 910 cm^{-1} ("ножничные" моды) и $620\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ (моды изгиба). С последней полосой также совпадает полоса решёточного поглощения в с-Si. Незначительное количество Si-O связей ($1060\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$) и Si-C связей ($3000\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$) в исследуемых образцах указывает на высокую степень пассивации их водородом. Десорбция водорода с поверхности ПК начинается при температуре $T \geq 350^\circ\text{C}$. При достаточно долгом (свыше недели) хранении образцов на воздухе происходит постепенная замена Si-H_x связей на Si-O_x . Отметим, что наблюдающиеся в ИК спектрах осцилляции обусловлены интерференцией в тонкой плёнке, обладающей оптической анизотропией, и свидетельствуют о высоком оптическом качестве сформированных слоёв; эта интерференция будет подробно проанализирована в гл. 2.

Еще раз подчеркнём, что структурные параметры сформированных слоёв ПК играют принципиальную роль в их электронных и оптических свойствах. Так, фотолюминесценция ПК, обусловленная квантово-размерным

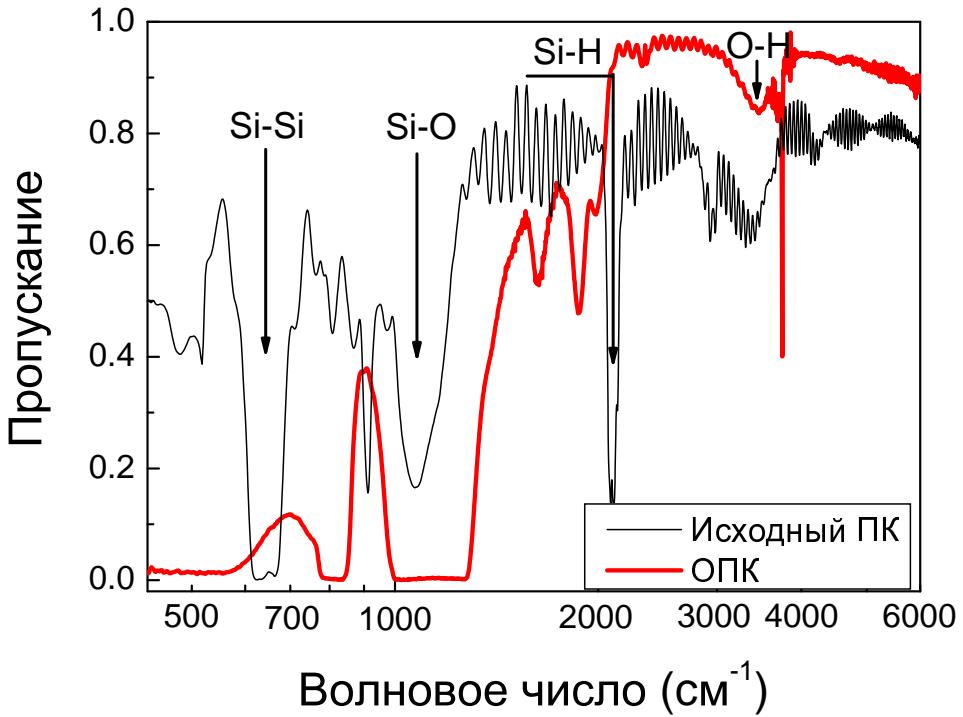


Рис. 1.7. Спектры ИК пропускания для свободной плёнки ПК, сформированной на c-Si с ориентацией поверхности (110), и плёнки ОПК, полученной при окислении первой при температуре 950°C [18, 19].

эффектом, наблюдалась лишь в микропористом кремнии, размеры пор которого составляют единицы нанометров. Как будет видно из дальнейшего, такое новое оптическое свойство кремниевыхnanoструктур, как двулучепреломление, возможно лишь в мезопористом кремни с достаточно упорядоченным расположением пор (см. гл. 2). Нелинейно-оптические свойства микро- и мезопористых слоёв также значительно различаются (см. гл. 4). В связи с этим, исследуя фотонные свойства структур на основе ПК, необходимо чётко фиксировать как параметры исходной пластины c-Si, так и режим её электрохимической обработки и последующего хранения [8].

1.1.2. Окисленный пористый кремний

Одной из особенностей ПК, ограничивающей его применение в оптике и оптоэлектронике, является его непрозрачность в видимой части спектра, обусловленная поглощением c-Si в этом спектральном диапазоне. Этот недостаток может быть преодолен путем окисления слоев ПК. Наиболее

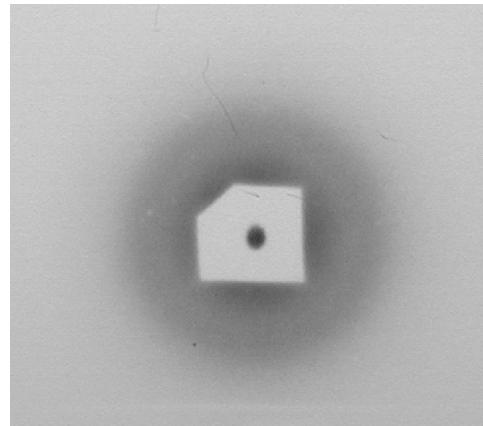


Рис. 1.8. Рентгеновская дифракция в плёнке ОПК [18, 19].

эффективным способом окисления плёнок ПК является их термический прогрев [20].

Во время окисления на воздухе уже при температуре свыше 400°C формируется как SiO , так и SiO_2 . Физически-адсорбированная вода присутствует в плёнках ПК, окисленных при температурах менее 700°C . При более высоких температурах окисления количество физически адсорбированной воды снижается, что связано с заполнением пор оксидом [21]. При высоких температурах (более 1000°C) в сухом O_2 плёнки окисленного пористого кремния формируются за достаточно короткое время и имеют стехиометрический состав SiO_2 .

Можно выделить следующие основные этапы термического окисления ПК [21, 22]:

- 1) до 100°C испаряется вода, интенсивного окисления не происходит;
- 2) при 350°C начинается десорбция водорода;
- 3) при $400 - 600^{\circ}\text{C}$ происходит частичное окисление кремния;
- 4) при 950°C происходит полное окисление кремния;
- 5) при 1250°C происходит уплотнение оксида кремния до стехиометрического состава SiO_2 .

Как считают авторы [22], полное окисление пленок ПК возможно для образцов с пористостью более 56%, так как при меньшей пористости на начальном этапе окисления поры „закупориваются“ оксидом, что делает невозможным поступление кислорода вглубь образца.

В наших экспериментах использовались плёнки окисленного пористого кремния (ОПК), полученные в результате термического окисления ПК при температуре 950°C в течение 2,5 часов. Рентгеновская дифракция в плёнках ОПК свидетельствует о том, что этот материал представляет собой аморфную среду (рис. 1.8).

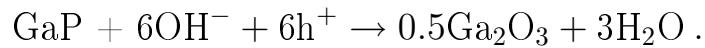
Спектры ИК пропускания (рис. 1.7) свидетельствуют о модификации состава ПК в результате его термической обработки [18, 19]. Как видно, в ИК спектре исчезают полосы, связанные с Si-H колебаниями, а также полоса 620 - 670 см^{-1} , связанная с Si-Si колебаниями. Полоса с максимумом в 1075 см^{-1} , за которую ответственны валентные Si-O колебания, в результате прогрева до 950°C существенно расширяется (960-1280 см^{-1}), что позволяет говорить о том, что в образцах ОПК присутствуют как соединения SiO, так и SiO₂ [23]. Отметим также, что в экспериментах по фото- и катодолюминесценции плёнок ОПК не обнаружено полос, связанных со свечением кремниевых нанокристаллов [24]. Таким образом, на основании данных рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии и люминесценции можно утверждать, что в результате прогрева плёнки ПК при температуре 950°C в ней не остаётся нанокристаллов c-Si.

1.1.3. Пористый фосфид галлия

Пористый фосфид галлия (ПФГ) представляется весьма перспективным материалом для разнообразных оптических применений. Более широкая, чем в c-Si, запрещенная зона GaP делает возможным его использование в красной и желтой спектральных областях видимого диапазона (длина волны больше 550 нм), а нецентросимметричность его кристаллической решетки обусловливает высокую дипольную квадратичную нелинейную восприимчивость (200 пм/B), которая на два порядка превышает эту же величину для большинства кристаллов, применяемых для удвоения частоты [134]. Все вышеперечисленные свойства, а также размер неоднородностей (пор и нанокристаллов), сравнимый с длиной оптической волны, делают ПФГ

многообещающим объектом для исследования эффектов локализации света (см. гл. 2).

Слои ПФГ формируются с помощью электрохимического травления пластин n -GaP, легированного Te или S, в растворах H_2SO_4 [26–28] и HF [29, 30]. Приложение высокого положительного потенциала (около 15 В) к пластине GaP приводит к сильному изгибу энергетических зон на границе GaP/электролит. В результате межзонного туннелирования электронов из валентной зоны в зону проводимости на поверхности GaP образуется избыток дырок, которые расходуются в процессе травления (рис. 1.9). Неравновесные носители заряда также создаются при освещении кристалла GaP. Концентрация дырок в приповерхностной области GaP неоднородна вдоль поверхности, что приводит к росту пористой структуры вглубь образца. Реакция электрохимической диссоциации для GaP имеет вид:



Распространение пор в GaP происходит, как правило, вдоль выделенных кристаллографических направлений $<111>$, поскольку вдоль них химическая связь наиболее слабая [2].

Формирование пор в GaP характеризуется выраженной доменной структурой (рис. 1.10) [27]. Рост пор начинается с травления поверхностного дефекта, который является центром образующегося домена пористого GaP.

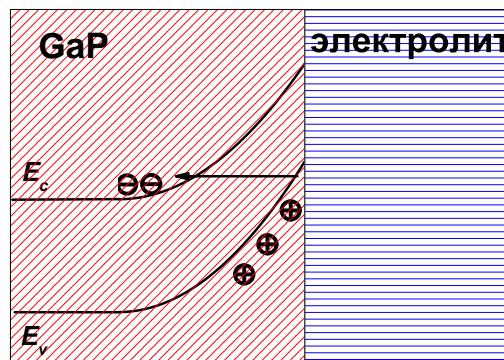
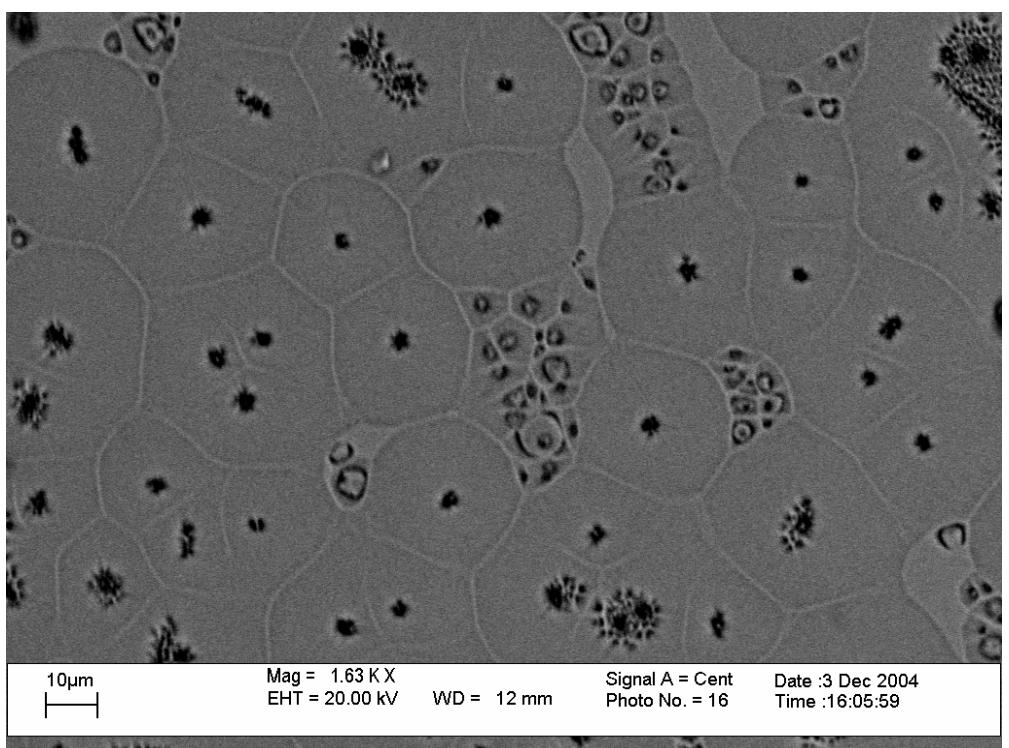
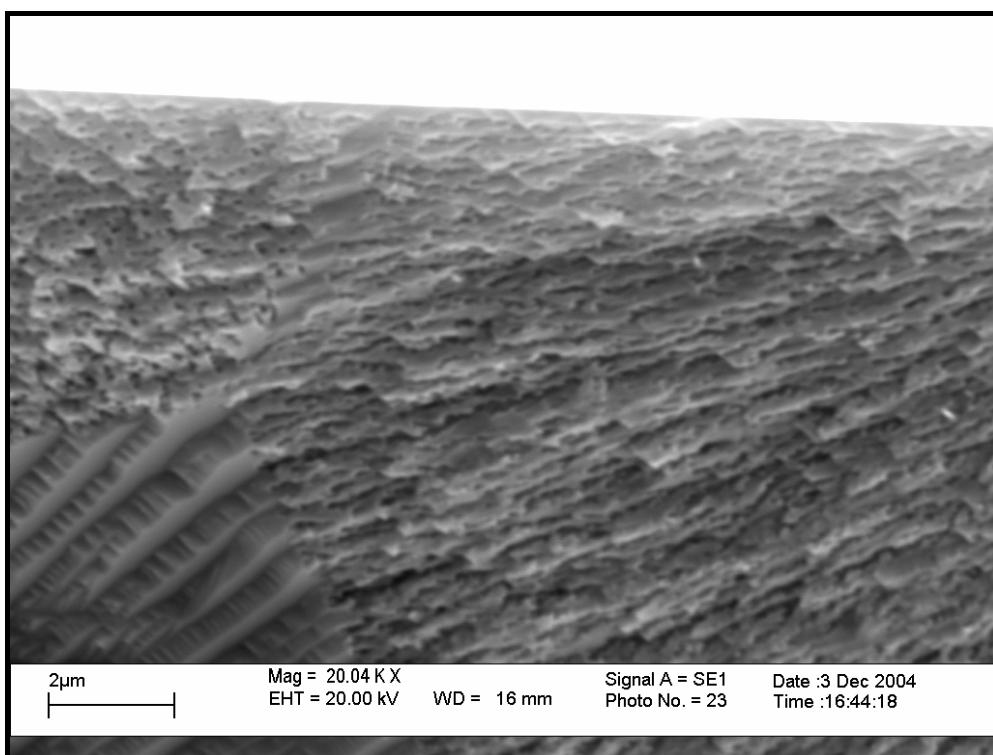


Рис. 1.9. Схематическое изображение энергетических зон GaP на границе раздела с электролитом [28].



a



b

Рис. 1.10. Изображения поверхности ПФГ (GaP:S ($6 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$), 2М спиртовой раствор HF, $U = 20$ В), полученные с помощью растровой электронной микроскопии: а) доменная структура поверхностного слоя, б) пористая структура на сколе образца.

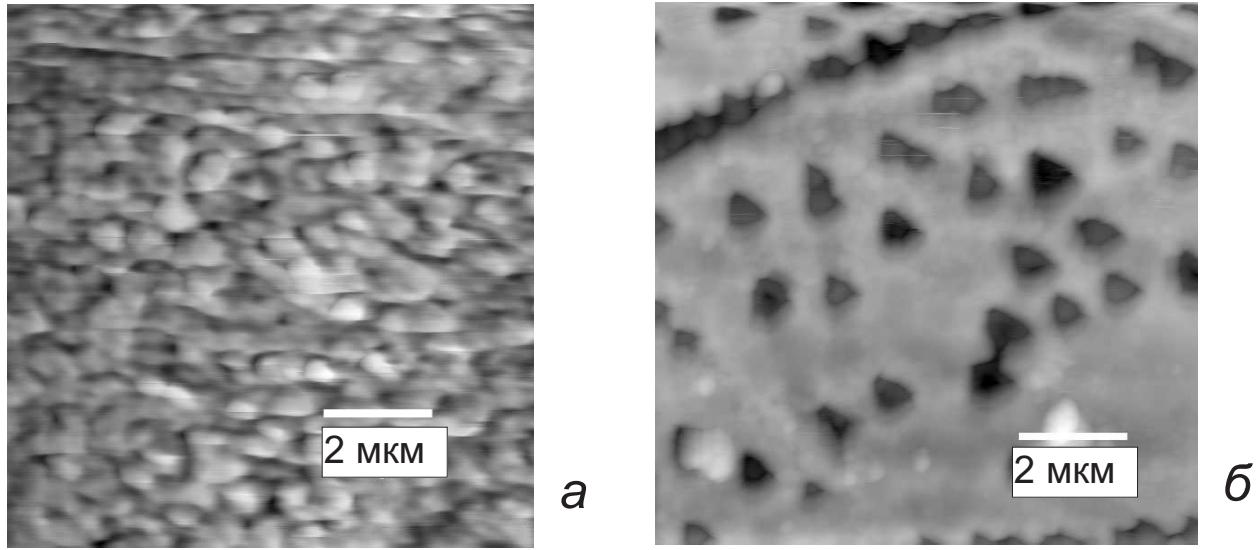


Рис. 1.11. Изображения поверхностей ПФГ с ориентациями поверхности (110) (а) и (111) (б), полученные методом атомно-силовой микроскопии [32]

Затем поры распространяются вглубь монокристалла, и домен увеличивается в размерах до тех пор, пока его рост не будет ограничен соседними доменами. Размеры доменов составляют от 5 до 20 мкм в зависимости от условий травления. С увеличением напряжения на ячейке размер доменов и средний радиус пор увеличиваются. Как свидетельствуют изображения поверхностей ПФГ, полученные нами с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), размер неоднородностей (пор и нанокристаллов) составляет от 0,05 до 1 мкм [31–33] (рис. 1.11).

Рис. 1.12 представляет зависимости плотности тока травления GaP j в спиртовом растворе HF от времени t для различных величин приложенного напряжения смещения. На врезке к рис. 1.12 показана вольт-амперная характеристика для границы раздела GaP/электролит. Она напоминает аналогичную зависимость для ПК (рис. 1.3). Как видно, рост тока начинается при критическом напряжении $U_c = 5$ В, для которого становится возможным туннелирование электронов, и продолжается до напряжения пассивации $U_{pass} = 23$ В; в этом интервале напряжений возможно формирование пористого слоя. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к спаду тока, связанному с образованием на поверхности оксидного слоя [27, 28].

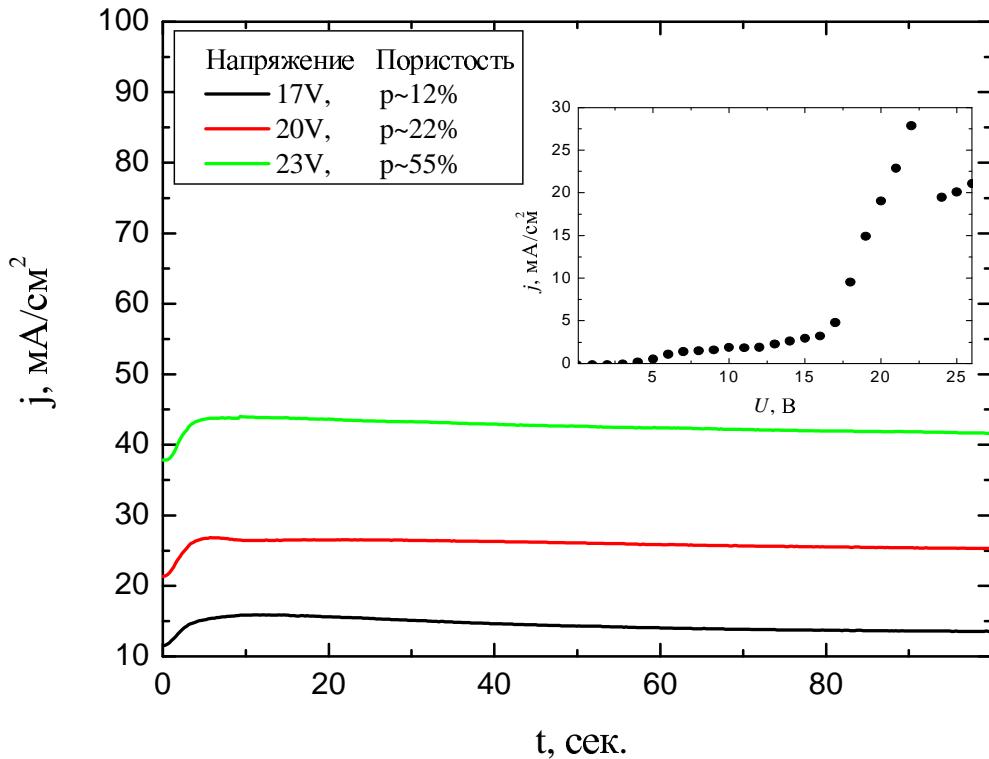


Рис. 1.12. Зависимости плотности тока от времени при электрохимическом травлении монокристаллического (111) GaP в 2М спиртовом растворе HF в режиме стабилизации напряжения. На врезке представлена вольт-амперная характеристика для указанных условий.

Зависимость $j(t)$ является немонотонной, и в ней может быть выделено несколько этапов:

первый этап (0 - 1 с) – начало роста плотности тока – соответствует началу роста пор в определенных точках поверхности;

второй этап (1 - 4 с) – рост плотности тока и достижение максимума – соответствует росту отдельных доменов ПФГ; максимум в зависимости $j(t)$ достигается, когда домены встречаются друг с другом, после чего начинается

третий этап (с 4 с) – медленный спад плотности тока и её выход на постоянный уровень – соответствует режиму роста, при котором размер доменов постоянен и формируется плоская граница между пористым слоем и кристаллом GaP.

Структура пор в GaP, формирующихся во фторидных электролитах, в

значительной степени зависит от напряжения, подаваемого на ячейку. В случае кристаллов с высоким уровнем легирования ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$) активное порообразование ($j \simeq 0,5 \text{ A/cm}^2$) происходит при напряжениях 12 - 14 В. При этом наблюдается спонтанное образование пор в направлении $<111>$ на стыках граней 100 и 110. Снижение напряжений до значений близких к U_c не обеспечивает перехода к выраженной анизотропии в распространении пор по определенному направлению. Тем не менее, поры приобретают треугольное сечение, и начинает проявляться тенденция к движению их по направлениям $<211>$. Можно также отметить, что в сильно легированном GaP, несмотря на отсутствие явной привязки направлений пор к кристаллографическим осям, траектории их движения лежат преимущественно в плоскостях 110. Для низколегированного GaP ($10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$), формирование сплошных пористых слоев становится возможным при напряжениях на ячейке более 20 В. В этих условиях практически утрачивается связь конфигурации системы полостей и соединяющих их каналов в пористых слоях со структурой решетки кристалла. При использовании в качестве электролита водного раствора H_2SO_4 структура пор получается несколько более упорядоченной (рис. 1.11б).

1.1.4. Пористый оксид алюминия

Широкое промышленное использование процессов анодного окисления алюминия обусловило интенсивное исследование структуры и свойств анодных покрытий алюминия. В результате многочисленных исследований однозначно установлено, что анодные оксидные пленки на алюминии состоят из двух слоев: так называемого барьерного оксида, имеющего плотное строение и непосредственно примыкающего к окисленному металлу, и пористого слоя.

Слои пористого оксида алюминия (ПОА) формируются методом электрохимического травления подложек из фольги алюминия в различных кислотах [34]. Получающийся пористый слой представляет собой набор гек-

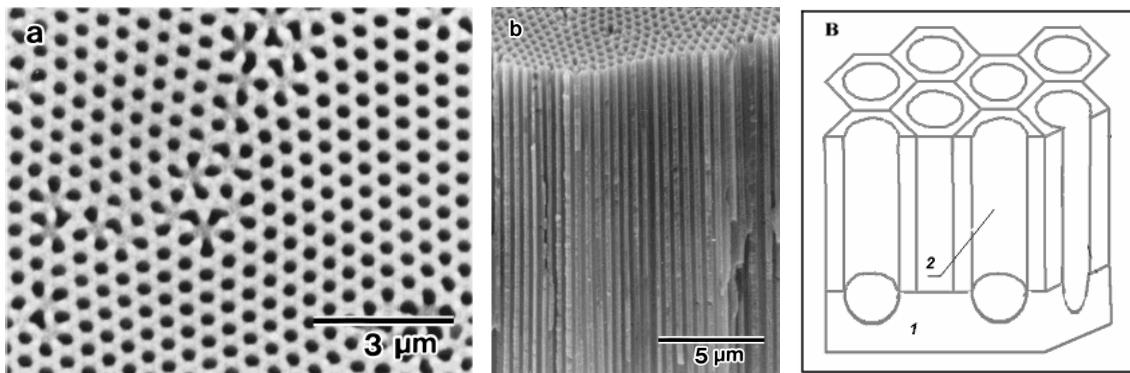


Рис. 1.13. Структура пористого оксида алюминия: а,б) изображения растровой электронной микроскопии [44] поверхности (а) и скола (б); в) схематическое изображение (1 - барьерный слой; 2 - пористый слой).

сагональных оксидных ячеек (рис. 1.13), в центре которых проходит полый канал [35–38, 43, 44, 119]. Последний и обеспечивает транспорт электролита в пористом слое. Расстояние между порами линейно увеличивается с повышением напряжения. Диаметр пор определяется скоростью химического растворения оксида алюминия, которая зависит от используемого электролита. В зависимости от входящей в состав электролита кислоты и ее концентрации диаметр пор варьируется в широких пределах: около 0,01 - 0,03 мкм для серной кислоты, 0,02 - 0,07 мкм для щавлевой кислоты, 0,05 - 0,2 мкм для ортофосфорной кислоты, 0,1 - 0,5 мкм для винной кислоты. После получения слой ПОА обычно отделяется от подложки растворением последней в растворе 0.05M CuCl₂:HCl (50%).

Исследование химического состава полученных образцов ПОА как на поверхности, так и в объёме слоев на глубине свыше 60 нм методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии позволило определить соотношение концентраций атомов кислорода и алюминия, которое оказалось равным $N_{\text{O}}/N_{\text{Al}} = 1,5 \pm 0,01$, что свидетельствует о стехиометрическом составе (Al_2O_3) [119]. Доля молекул воды составляла 6% от массы ПОА. Других примесей в исследуемых образцах обнаружено не было. Наблюдение дифракции рентгеновских лучей показало, что полученный ПОА является аморфным.

Структура ПОА и возможность управлять размерами пор и расстоянием между ними, выбирая подходящий режим травления, делают это материал уникальной средой, которая может служить в качестве твердотельной матрицы, пригодной к использованию в качестве активного или нелинейно-оптического элемента, сенсора и т.д. Так, в работе [46] с помощью электрохимического осаждения удалось заполнить поры ПОА CdS и серебром, создав тем самым нанокомпозитную среду.

Как правило, поры обладают гексагональной упаковкой в пределах случайнм образом ориентированных кластеров субмикронных размеров. Анодирование при низких температурах позволяет существенно улучшить степень упорядоченности пор (размеры кластеров) и в некоторых случаях получить слои с практически полностью упорядоченными порами (см. рис. 1.13, а, б). Дополнительное улучшение качества формируемого ПОА достигается с использованием так называемой технологии наноимпринтинга, при которой перед началом травления на поверхности с помощью специального микроскопического пресса создаются ямки, служащие затравками для процесса травления [38]. Отметим, что в настоящей работе оптически качественные слои ПОА были получены методом электрохимического анодирования при комнатной температуре без предварительного текстурирования алюминиевой подложки.

1.2. Фотонно-кристаллические структуры на основе пористых полупроводников

К фотонным кристаллам относятся такие композитные среды, у которых неоднородности периодически упорядочены, причем период сравним с длиной волны [39–42]. Распространение света в таких средах аналогично движению электрона в периодическом потенциале кристалла. В частности, для некоторого спектрального диапазона интерференция волн приводит к возникновению запрета на распространение света в некоторых направлени-

ях. По аналогии с твердым телом, мы можем говорить о фотонной запрещенной зоне ($\Phi_{\text{ЗЗ}}$) [40]. Огромный интерес к фотонным кристаллам объясняется перспективностью их использования для решения разнообразных задач оптики и лазерной физики: управления параметрами лазерного излучения, фазового согласования процесса генерации оптических гармоник, управления спонтанным излучением и др.

Фотонные кристаллы с успехом можно изготовить на основе пористых полупроводников. Поскольку пористость и показатели преломления, определяются плотностью тока электрохимического травления, то периодически варьируя эту величину, мы можем создавать из пористых полупроводников структуры с чередующимися слоями различной пористости и, следовательно, различных показателей преломления. Таким образом формируется одномерный фотонный кристалл на основе ПК [13,14,47] или ПФГ [27] (рис. 1.14). Возможно также создание структур с дефектом в $\Phi_{\text{ЗЗ}}$ и микрорезонаторов [48–50]. Подобные структуры могут найти своё применение для управления фотолюминесценцией [48, 49], создания цветочувствительных фотодиодов [51], сенсоров паров [52], биосенсоров [53, 54], усиления эффективности ИК колебаний [55] и комбинационного рассеяния света [56], волноводных структур [57, 58] и т.д. На основе ПК также возможно создать латеральные периодические структуры, используя фоточувствительность процесса травления и интерференционную картину, создаваемую двумя лазерными пучками [59]. Наличие пор и возможность их заполнения жидкостями или газами, а также внедрения в эти поры различных веществ, является весьма важным преимуществом фотонно-кристаллических сред на основе ПК, позволяющим рассчитывать на их широкое применение.

В кремнии n -типа удается создать макропористые структуры, представляющие собой дву- и трехмерные фотонные кристаллы с $\Phi_{\text{ЗЗ}}$ в инфракрасном диапазоне. Вначале с помощью фотолитографии размечаются места, в которых появятся поры, затем с помощью травления в щелочи в них создаются ямки, которые послужат зародышами для пор. Макропоры фор-

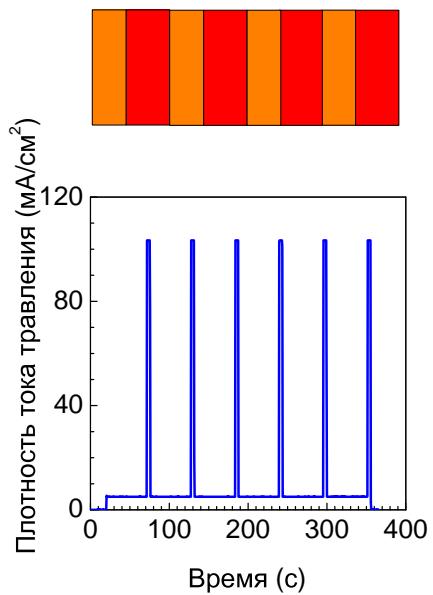


Рис. 1.14. Схематическое изображение многослойной структуры. Изменение во времени плотности тока травления при изготовлении многослойной структуры на основе ПК.

мируются в процессе фотоэлектрохимического травления. Таким образом создаются двумерные фотонные кристаллы, ФЗЗ которых лежит от 8 до 1,3 мкм [60–65]. Периодические изменения интенсивности подсветки, приводящие к изменению диаметра поры, позволяют сформировать трехмерный фотонный кристалл [61, 62]. Возможно также сформировать структуры с нарушением периодичности — дефектами [64].

Гексагонально упорядоченные поры в ПОА также позволяют рассматривать такую структуру как фотонный кристалл [38].

1.3. Щелевые кремниевые структуры

Методом фотолитографии с последующим анизотропным травлением могут быть сформированы так называемые щелевые кремниевые структуры (ЩКС), представляющие собой чередующиеся слои монокристаллического кремния и щелей с характерными толщинами порядка нескольких микрометров [66–70]. При нормальном падении света на ЩКС она должна

демонстрировать сильную оптическую анизотропию, тогда как при освещении с торца перпендикулярно щелям такой материал ведет себя как одномерный фотонный кристалл. Сообщалось о возможности заполнения щелей такой структуры жидким кристаллом, что позволяет осуществлять управление её оптическими свойствами при помощи электрического поля [70].

Формирование таких структур основано на анизотропном щелочном травлении подложки c-Si в водном растворе гидроксида калия (КОН). Использовались подложки c-Si:F двухсторонней полировки с ориентацией поверхности (110) и удельным сопротивлением 20-100 Ом·см. Толщина подложки c-Si составляла 200 мкм. Изготовление периодической структуры ЩКС осуществлялось в два этапа. Сначала методом фотолитографии на подложку c-Si наносилась периодическая маска. Затем подложка c-Si, с нанесенной на нее маской, помещалась в водный 44% раствор КОН. Процедура травления осуществлялась при температуре 700 °C в течение 1-4 часов. Различие скоростей химического травления в разных кристаллографических направлениях ($400:200:1 = <110>:<100>:<111>$) [69] обуславливает рост щелей вдоль кристаллографического направления $<111>$. Таким образом формируется решетка с периодом в несколько микрометров. Высокое качество и упорядоченность ЩКС определяется методикой фотолитографии, которая позволяет формировать структуры с различными размерами кремниевых стенок и пустот (рис. 1.15а). Глубина щелей определяется временем травления и может превышать 100 мкм. Для большей механической прочности структуры ЩКС в ней были оставлены широкие полосы непротравленного кремния, которые имеют период 250 и 350 мкм для разных структур. На рис. 1.15б представлен изображение участка поверхности ЩКС в оптическом микроскопе, светлые и темные области - это щели и кремниевые стенки соответственно. Хорошо видна периодическая структура с периодом 7 мкм, и широкая полоса непротравленного кремния, направленная под углом 75° к основной структуре [71].

В наших экспериментах использовались ЩКС глубиной 30 мкм сperi-

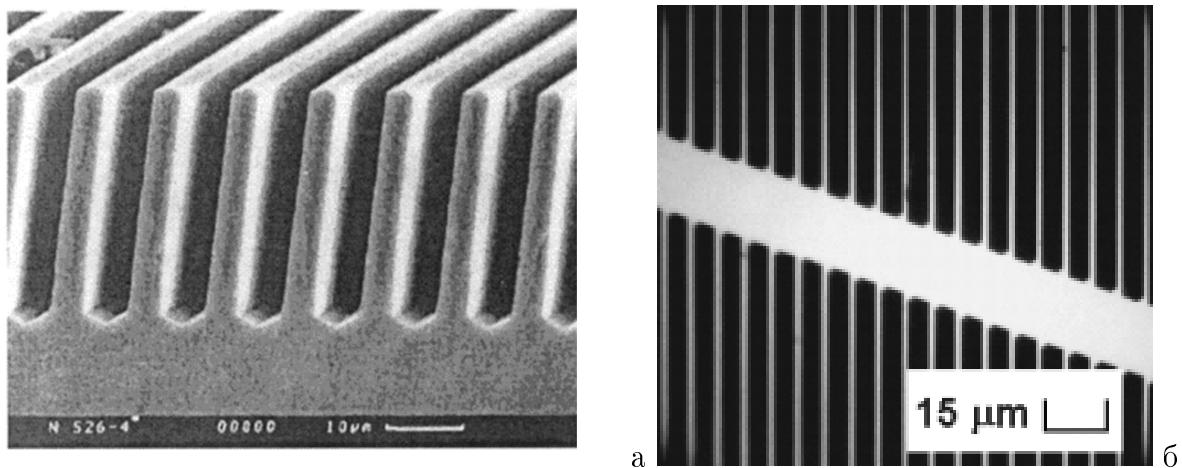


Рис. 1.15. а) Поперечное изображение ЩКС (период 8 мкм, глубина 28 мкм), полученное в растровом электронном микроскопе [67], б) изображение участка поверхности ЩКС (период 7 мкм) в оптическом микроскопе [71].

одами d , равными 4 и 7 мкм. Толщины кремниевых стенок d_{Si} составляли 1,0 и 1,6 мкм соответственно.

1.4. Выводы

Интерес к пористым полупроводникам и диэлектрикам обусловлен возможностью, выбирая необходимый режим их формирования, в широких пределах управлять их фотонными свойствами. Другое важное свойство таких систем, обещающее их широкое использование, состоит в том, что имеющиеся у них поры могут быть заполнены различными средами. Это приведет к изменению эффективных фотонных свойств пористых полупроводников и может применяться как для создания сенсоров, так и для изготовления активных и пассивных оптических элементов с заданными свойствами. Эти материалы представляют наилучшую возможность детально изучить взаимосвязь структуры нанокомпозитной системы и её фотонных свойств.

В данной главе рассмотрены такие способы формирования таких nanostructured сред, как ПК, ОПК, ПФГ, ПОА, а также фотонно-кристаллические структуры на их основе. На основании проведенного анализа литературных данных, а также оригинальных результатов, сделан вы-

вод о возможности получения целого ряда модельных полупроводниковых и диэлектрических систем, структурные параметры которых варьируются в самых широких пределах. Так, возможно формирование пор диаметром от 1 до 100 нм для ПК, от 50 до 1000 нм для ПФГ, от 10 до 500 нм для ПОА.

Найдены режимы электрохимического формирования пористых полупроводников и диэлектриков (ПК, ОПК, ПФГ), обладающих такими структурными параметрами (пористость, размер и ориентация пор), при которых наилучшим образом проявляется влияние факторов локального поля. Разработаны способы изготовления многослойных периодических структур на основе ПК и ОПК. Чрезвычайно важным является возможность до той или иной степени упорядочивать формируемые наносистемы, что, в свою очередь, приведет к возникновению у них новых оптических свойств, в частности возникновение в ней оптической анизотропии.

Пористые полупроводники и диэлектрики характеризуются простотой и управляемостью процесса их изготовления и допускают высокую степень контроля формы и размеров нанокристаллов и нанокластеров. Всё это делает их удобным объектом для исследований в области нанофотоники. Подавляющее число перечисленных выше полупроводниковых и диэлектрическихnanoструктур использовались при исследовании эффектов локальных полей в линейной и нелинейной оптике, результаты которых изложены в следующих главах.

2. ЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

2.1. Модели эффективной среды

Весьма важную роль в оптике нанокомпозитных сред играет так называемая модель эффективной среды. Суть этой модели состоит в том, что ансамбль нанокластеров можно рассматривать как некую новую среду с эффективной диэлектрической проницаемостью. Огромным преимуществом данного подхода является то, что в рамках его для анализа распространения излучения в нанокомпозитной среде нет необходимости решать уравнения Максвелла в каждой точке пространства.

Как правило, в модели эффективной среды для оптических задач пользуются электростатическим приближением, условием которого является малость как размера наночастицы, так и расстояния между ними по сравнению с длиной оптической волны в среде (рис. 2.1) [72]. В противном случае будет неизбежно вставать задача учета рассеяния на составляющих нанокомпозитную среду частицах и интерференции рассеянных волн (см. п. 2.4.).

В рамках модели эффективной среды мы в принципе можем, зная оптические параметры каждого из компонентов композитной среды, а также их концентрации и геометрическую форму, определить эффективные параметры всей среды как целого. Для этого надо связать среднюю по объему

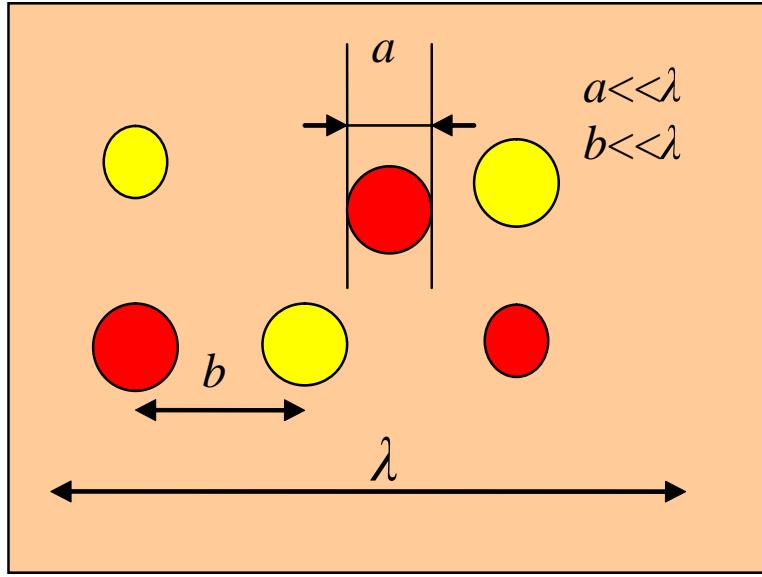


Рис. 2.1. Электростатическое приближение в модели эффективной среды [72]

V электрическую индукцию $\langle \mathbf{D} \rangle$

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \mathbf{D}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \int_V \varepsilon(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.1)$$

и величину напряженности внешнего электрического поля \mathbf{E}_0 , эта связь и определяет эффективную диэлектрическую проницаемость ε_{eff} композитной среды:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_{eff} \cdot \mathbf{E}_0 \quad (2.2)$$

Здесь $\mathbf{D}(\mathbf{r})$, $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ и $\varepsilon_{eff}(\mathbf{r})$ – локальные (в точке с радиус-вектором \mathbf{r}) значения электрической индукции, напряженности электрического поля и диэлектрической проницаемости.

Локальное поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ зависит от формы частицы. В самом общем случае интегрирование в 2.1 встречает значительные трудности. Точное определение эффективной диэлектрической проницаемости и, следовательно, эффективных оптических констант, возможно, в нескольких исключительных случаях, например в случае ламинарной структуры, состоящей из чередующихся параллельных слоев диэлектриков с проницаемостями $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ (рис. 2.2) [73, 74]. Для остальных случаев приходится рассматривать различные приближения, принимая во внимание локальные поля, которые определяются из решения задач электростатики.

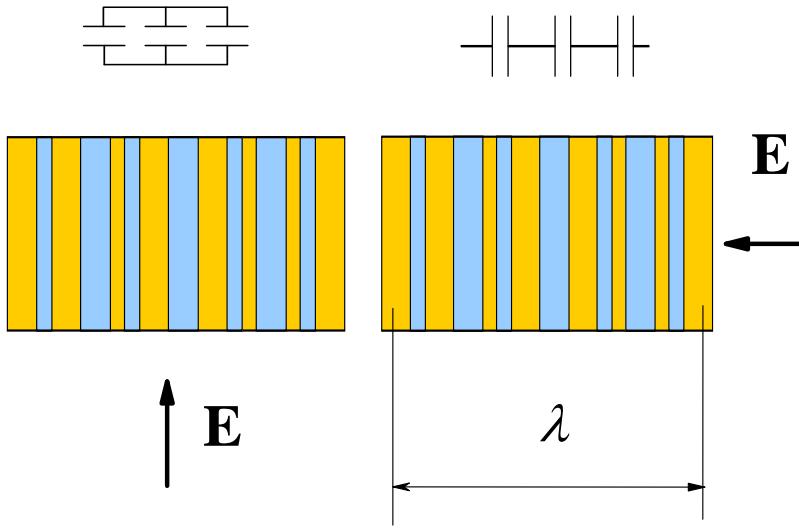


Рис. 2.2. Ламинарная структура. Различные направления электрического поля

2.1.1. Ламинарная структура

Ламинарная структура оказывается простейшим случаем композитной среды. В соответствии с (2.1) необходимо рассчитать среднюю величину электрической индукции:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \frac{1}{V} \int_{V_1} \mathbf{D}_1(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{V} \int_{V_2} \mathbf{D}_2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (2.3)$$

где V_1, V_2 – объемы, занимаемые диэлектриками с ϵ_1 и ϵ_2 соответственно (вся структура занимает объём $V = V_1 + V_2$), а $\mathbf{D}_1(\mathbf{r}), \mathbf{D}_2(\mathbf{r})$ – электрическая индукция в этих объемах. Если электрическое поле направлено перпендикулярно направлению стратификации структуры (рис. 2.2), то тогда

$$\epsilon_{eff} = f_1 \epsilon_1 + f_2 \epsilon_2 , \quad (2.4)$$

где f_1 и f_2 – так называемые факторы заполнения:

$$f_1 = V_1/V, \quad f_2 = V_2/V . \quad (2.5)$$

В случае, когда электрическое поле направлено вдоль направления стратификации структуры (рис. 2.2) мы, учитывая равенство номальных составляющих электрической индукции на границах раздела, получаем:

$$\frac{1}{\epsilon_{eff}} = \frac{f_1}{\epsilon_1} + \frac{f_2}{\epsilon_2} . \quad (2.6)$$

Обратим внимание на то, что диэлектрическая проницаемость зависит от направления электрического поля (ср. выражения (2.4) и (2.6)). Таким образом, мы имеем дело с анизотропией, обусловленной структурой системы, формой частиц и компонентов, образующих композитную среду. Такую анизотропию принято называть анизотропией формы [73]. Как можно увидеть из (2.4) и (2.6), ламинарная структура обладает свойствами отрицательного одноосного кристалла с оптической осью, совпадающей с направлением стратификации [73, 74].

Можно отметить, что выражения (2.4) и (2.6) дают, соответственно, верхний и нижний пределы (пределы Винера) для величин возможных эффективных диэлектрических проницаемостей в композитной среде любой геометрии [75].

Одними из самых старых, но, тем не менее, наиболее широко применяемых моделей эффективной среды являются модели Максвелла-Гарнетта [76] и Бруггемана [77]. Это обусловлено прежде всего их физической наглядностью. Обе эти модели базируются на решении электростатической задачи о поле в диэлектрическом шаре.

Для диэлектрического шара (рис. 2.3) с диэлектрической проницаемостью ε_1 , который окружен диэлектрической средой с проницаемостью ε_2 локальное поле \mathbf{E}_1 внутри него складывается из внешнего поля \mathbf{E}_0 и поля поляризованной сферы \mathbf{E}_d , направление которого зависит от соотношения величин ε_1 и ε_2 :

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d , \quad (2.7)$$

при этом

$$\mathbf{E}_d = -\frac{4\pi}{3}\mathbf{P} , \quad (2.8)$$

где [73, 91]

$$\mathbf{P} = \chi_0 \mathbf{E}_0 = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \mathbf{E}_0 - \quad (2.9)$$

вектор поляризации среды в шаре, а χ_0 – величина ее поляризуемости.

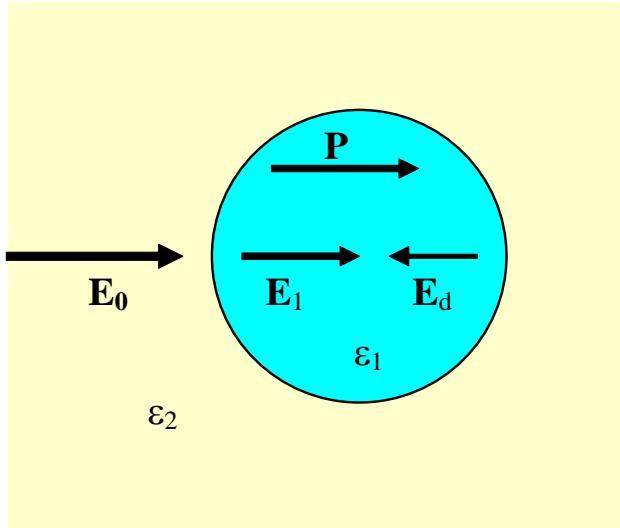


Рис. 2.3. Диэлектрический шар ($\varepsilon_1 > \varepsilon_2$)

2.1.2. Модель Максвелла-Гарнетта

Если теперь рассмотреть объём V , образованный средой с проницаемостью ε_2 с редкими сферическими включениями с диэлектрической проницаемостью ε_1 , то тогда поляризуемость такого объема в соответствии с (2.9) будет равна:

$$\chi = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2} . \quad (2.10)$$

С другой стороны, поляризация данного объема складывается из поляризаций каждого из сферических включений:

$$\chi = \frac{1}{V} \sum_i V_i \chi_0 = f_1 \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} , \quad (2.11)$$

где V_i – объём i -й частицы, а $f_1 = (1/V) \sum_i V_i$ – объёмный фактор заполнения. Из (2.10) и (2.11) следует формула Максвелла-Гарнетта [76]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} . \quad (2.12)$$

Как видно, компоненты композитной среды неравноправны. Принято считать, что модель Максвелла-Гарнетта справедлива, когда один материал представляет собой матрицу, а другой образует в ней изолированные включения, причем объемная доля последних невелика [83].

2.1.3. Модель Бруггемана

В том же случае, когда в композитной среде нельзя выделить матрицу и включения (статистическая среда в терминах авторов [82]), часто пользуются моделью, предложенной Д.А.Г. Бруггеманом [77]. Рассмотрим среду, образованную шарами из двух материалов (рис. 2.19). В данной модели считается, что каждая частица помещена не в среду матрицы, а в некоторую эффективную среду с эффективной диэлектрической проницаемостью ε_{eff} , отличающейся от диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ каждой из компонент. Кроме того, делается предположение о том, что на каждый шар действует поле, которое является усредненным по всему объему. Таким образом, среднее поле $\langle \mathbf{E} \rangle$ определяется полями \mathbf{E}_1 и \mathbf{E}_2 , существующими в шарах с ε_1 и ε_2 , соответственно:

$$\langle \mathbf{E} \rangle = f_1 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} \langle \mathbf{E}_1 \rangle + f_2 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} \langle \mathbf{E}_2 \rangle , \quad (2.13)$$

где f_1 и f_2 – соответствующие факторы заполнения,

$$f_1 + f_2 = 1 \quad (2.14)$$

Из (2.13) следует:

$$f_1 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{3\varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 1 , \quad (2.15)$$

или в другой форме

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{2\varepsilon_{eff} + \varepsilon_2} = 0 . \quad (2.16)$$

В данном случае два компонента, формирующие нанокомпозитную среду, равноправны. Условием применимости данной модели часто считается следующее ограничение на факторы заполнения (перколяционные пределы):

$$1/3 < f < 2/3 , \quad (2.17)$$

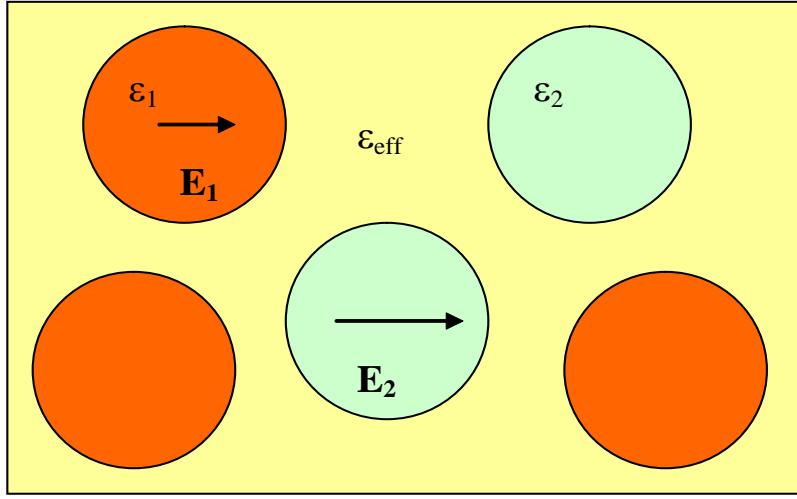


Рис. 2.4. К модели Бруггемана.

обусловленные требованием контакта между нанокластерами. Другое ограничение относится к величинам диэлектрических проницаемостей, флюктуации которых не должны быть слишком велики:

$$1/20 < |\varepsilon_1/\varepsilon_2| < 20 . \quad (2.18)$$

Помимо указанных двух моделей широкое применение находит также модель Ландау – Лифшица – Луйенги [78, 79], для которой

$$\varepsilon_{eff}^{1/3} = \left\langle \varepsilon^{1/3} \right\rangle , \quad (2.19)$$

а также весьма продуктивное аналитическое представление Бергмана: [80]

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 \left(1 - (1-p) \int_0^1 \frac{g(x, p)}{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} - x} dx \right) , \quad (2.20)$$

где p – пористость, а $g(x, p)$ – функция спектральной плотности, которая не зависит от свойств материалов, образующих нанокомпозитную среду, а определяется исключительно геометрией. В данной записи подынтегральное выражение с точностью до коэффициента представляет собой фактор локального поля с фактором деполяризации x .

Использование этих моделей эффективной среды для анализа оптических свойств пористых полупроводников широко обсуждается в литературе

(см. [81–83]). В частности, в работах [13, 14, 84–90]) детально анализировались оптические свойства пористого кремния. Было показано, что для мезопористого кремния умеренной пористости применение модели Бруггемана даёт хорошие результаты (см. [13, 85, 87]).

2.1.4. Обобщение моделей эффективной среды на случай анизотропии

Модели эффективной среды Максвелла-Гарнетта и Бруггемана допускают своё обобщение на случай анизотропии формы составляющих их частиц. Пусть, например, среда содержит редкие включения в форме эллипсоида (модель Максвелла-Гарнетта) или состоит из таких эллипсоидов (модель Бруггемана). Нам снова нужно обратиться к решению задачи электростатики, на этот раз к задаче о локальном поле в эллипсоиде.

Как и в случае шара, поляризация диэлектрика уменьшает поле внутри эллипсоида (рис. 2.5). Поле E_1 внутри диэлектрика, таким образом, складывается из внешнего поля E_0 и деполяризующего поля E_d . Компоненты поля внутри эллипсоида оказываются равными [92]:

$$E_{1x} = E_{0x} - 4\pi L_x P_{1x}, \quad E_{1y} = E_{0y} - 4\pi L_y P_{1y}, \quad E_{1z} = E_{0z} - 4\pi L_z P_{1z}. \quad (2.21)$$

Таким образом, для однородного и параллельного внешнего приложенного поля результирующее поле внутри эллипсоида будет также однородно и параллельно, хотя оно и не обязано совпадать по направлению с внешним полем.

Величина L называется фактором деполяризации; её можно найти, решив уравнение Лапласа в эллиптических координатах. Для эллипсоида с главными полуосами a, b и c факторы деполяризации оказываются равными соответственно [102]:

$$\frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a^2)R(s)}, \quad \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + b^2)R(s)}, \quad \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + c^2)R(s)}, \quad (2.22)$$

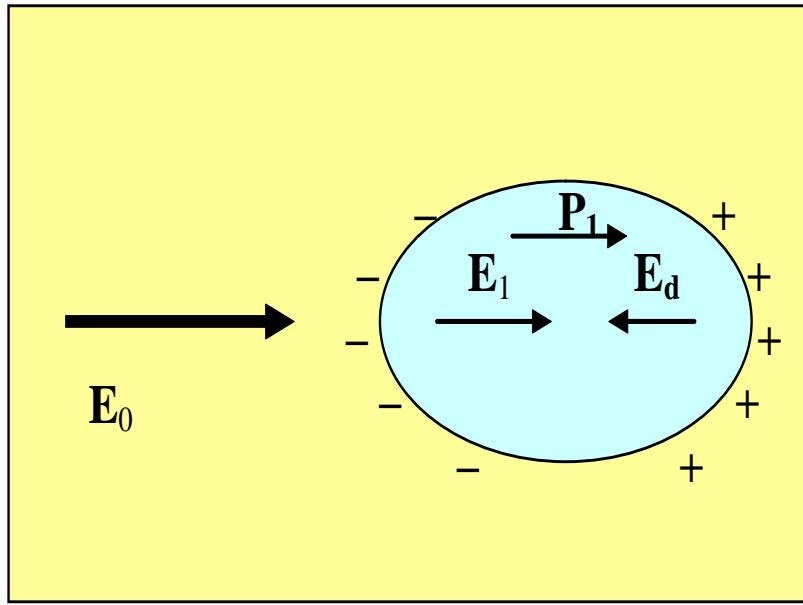


Рис. 2.5. Локальное поле в эллипсоиде.

где

$$R(s) = \sqrt{(s + a^2)(s + b^2)(s + c^2)}$$

Разным главным осям соответствуют различные величины L ; три фактора деполяризации для трех главных осей эллипсоида (x , y и z) связаны между собой соотношением:

$$L_x + L_y + L_z = 1 \quad (2.23)$$

Для эллипсоида вращения (сфериоида) ситуация упрощается, так как в этом случае два фактора деполяризации оказываются равными друг другу. Введем обозначения L_{\parallel} для фактора деполяризации для поля, направленного вдоль оси вращения, и L_{\perp} для фактора деполяризации для поля, направленного перпендикулярно оси вращения. Величина L_{\parallel} определяется отношением $\xi = a/b$ длины полярной полуоси a и длины экваториальной полуоси b :

$$L_{\parallel} = \frac{1}{1 - \xi^2} \left(1 - \xi \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \xi^2})}{\sqrt{1 - \xi^2}} \right) \quad (2.24)$$

$$L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1 \quad (2.25)$$

Зависимости L_{\parallel} и L_{\perp} от соотношения полуосей приведены на рис. 2.6. Случай $a/b < 1$ соответствует сплюснутому эллипсоиду вращения, $a/b >$

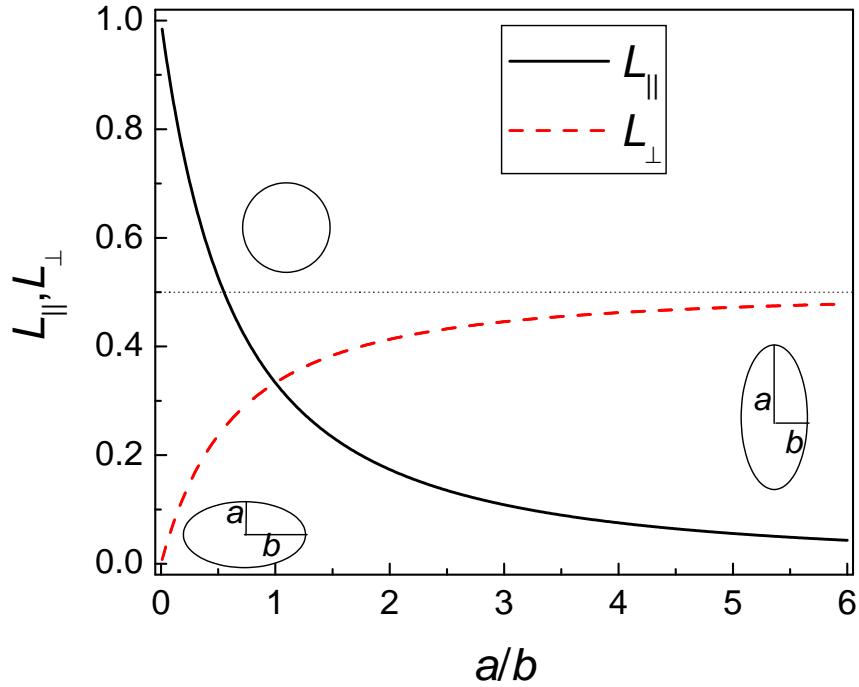


Рис. 2.6. Фактор деполяризации.

$a/b = 1$ – вытянутому, $a/b = 1$ – шару; в последнем случае $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$. Отношение $a/b = \infty$ соответствует бесконечному цилиндру ($L_{\parallel} = 0$, $L_{\perp} = 1/2$), а $a/b = 0$ – плоскости ($L_{\parallel} = 1$, $L_{\perp} = 0$).

Компоненты поляризации P_1 связаны с полем E_1 как

$$P_{1i} = \chi_{ii} E_{1i} = \frac{\varepsilon_{1,ii} - 1}{4\pi} E_{1i}, \quad (2.26)$$

где χ_{ii} – компоненты тензора диэлектрической восприимчивости, а i нумерует декартову координату. Из (2.21) получаем:

$$\mathbf{E}_{1i} = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_{1,ii} - \varepsilon_{2,ii}}{\varepsilon_{2,ii}} L_i} \mathbf{E}_{0i} = \mathcal{L}_i \mathbf{E}_{0i}, \quad (2.27)$$

где введено обозначение

$$\mathcal{L}_i = \frac{1}{1 + \frac{\varepsilon_{1,ii} - \varepsilon_{2,ii}}{\varepsilon_{2,ii}} L_i} \quad (2.28)$$

для фактора локального поля.

Чтобы обобщить модель Максвелла-Гарнетта на случай анизотропии, будем рассматривать включения в форме эллипсоидов. Тогда модифицированная формула будет иметь вид [83]:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2}{L(\varepsilon_{eff} - \varepsilon_2) + \varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (2.29)$$

В модели Бруггемана следует считать, что в среде с эффективной диэлектрической проницаемостью находятся эллипсоиды из материалов с ε_1 и ε_2 . Обобщенная формула Бруггемана примет вид [82, 83]:

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff})} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff})} = 0 \quad (2.30)$$

Различным направлениям поля будут соответствовать различные факторы деполяризации и, как следствие, различные величины эффективной диэлектрической проницаемости, что позволяет учесть анизотропию при помощи модели эффективной среды. Отметим, что для наночастиц сферической формы ($L = 1/3$) формулы (2.29) и (2.30) перейдут в (2.12) и (2.16) соответственно.

2.1.5. Влияние размеров компонентов пористой среды на её оптические свойства

Как правило, в основе моделей эффективной среды лежит электростатическое приближение, условием которого является малость как размера наночастицы, так и расстояния между ними по сравнению с длиной оптической волны в среде. В то же время, когда отношение размеров наночастиц a к длине волны λ становится достаточно велико, хотя и a/λ остаётся всё ещё меньше единицы, для описания оптических характеристик нанокомпозита требуется принимать во внимание размеры наночастиц. Подход, позволяющий учесть влияние размеров частиц на величину локального поля, был впервые предложен в работе [93, 94] и впоследствии использовался в моделях эффективной среды для так называемого динамического режима [95–99].

2.1.5.1. Сферические частицы

Модели Бруггемана и Максвелла-Гарнетта основаны на электростатическом приближении эффективной среды, не учитывающей размеров компонентов нанокомпозита. Однако при увеличении отношения размера на-

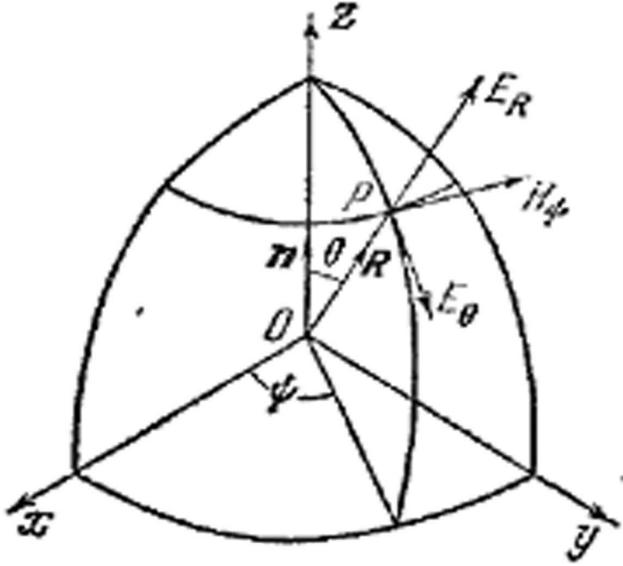


Рис. 2.7. Расчет поля электрического диполя с дипольным моментом вдоль оси z .

ноструктуры к длине волны данное приближение перестает быть справедливым.

Для того чтобы учесть влияние размеров составляющих нанокомпозита на его оптические свойства рассчитаем сначала деполяризующее поле в шаре конечного радиуса a в электродинамическом приближении, как это было сделано, например, в работе [93]. Будем считать, что в центре шара с диэлектрической проницаемостью ϵ расположен диполь с дипольным моментом \mathbf{p} , направленным по оси z (см. рис. 2.7), осциллирующий с частотой ω , а сам шар находится в вакууме.

Согласно [73] радиальная и тангенциальная составляющие электромагнитного поля диполя на расстоянии R от него равны соответственно:

$$E_R = 2 \cos \theta \left(\frac{[p]}{R^3} + \frac{[\dot{p}]}{cR^2} \right) , \quad (2.31)$$

$$E_\theta = \sin \theta \left(\frac{[p]}{R^3} + \frac{[\dot{p}]}{cR^2} + \frac{[\ddot{p}]}{c^2 R} \right) , \quad (2.32)$$

где θ - полярный угол между радиус-вектором \mathbf{R} и осью z , а величины в квадратных скобках соответствуют запаздывающим значениям дипольного

момента:

$$[p] = p e^{i\omega(t-R/c)-ikR}, \quad (2.33)$$

$$[\dot{p}] = ick[p], \quad (2.34)$$

$$[\ddot{p}] = -c^2 k^2 [p]. \quad (2.35)$$

Вклад задержанного излучения диполя в деполяризующее поле внутри шара \mathbf{E}_d будет определяться интегралом поля диполя по объему шара:

$$\int_V d\mathbf{E}_d = \int_V d\mathbf{E}_{d,\parallel} + \int_V d\mathbf{E}_{d,\perp}, \quad (2.36)$$

где $\mathbf{E}_{d,\parallel}$ и $\mathbf{E}_{d,\perp}$ — компоненты поля \mathbf{E}_d , параллельные и перпендикулярные оси z соответственно. Интегрирование по перпендикулярной компоненте даст ноль, а величина параллельной компоненты даётся соотношением:

$$E_{d,\parallel} = E_R \cos \theta - E_\theta \sin \theta. \quad (2.37)$$

Из выражений (2.31) и (2.32), разлагая e^{ikR} , входящую в дипольный момент p , по степеням волнового вектора k до k^3 включительно, и интегрируя по объему шара, получаем:

$$\int_V \left[\frac{1}{R^3} (3 \cos^2 \theta - 1) + \frac{k^2}{2R} (\cos^2 \theta + 1) + i \frac{2}{3} k^3 \right] dp_{\parallel}(\mathbf{R}), \quad (2.38)$$

откуда для деполяризующего поля получаем:

$$\mathbf{E}_{d,\parallel} = \left(-\frac{4\pi}{3} + \frac{4\pi}{3} k^2 a^2 + \frac{4\pi}{3} i \frac{2}{3} k^3 a^3 \right) \mathbf{P}. \quad (2.39)$$

Первое слагаемое в правой части (2.39) соответствует статической деполяризации, не зависящей от частоты и равной деполяризующему полю в электростатическом приближении [92], второе — динамической деполяризацией [94], третье — радиационному затуханию [95].

Поляризация шара \mathbf{P} связана с \mathbf{E}_d и внешним полем \mathbf{E}_0 соотношением [92]:

$$4\pi \mathbf{P} = (\varepsilon - 1)(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d) = (\varepsilon - 1)(\mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_{d,\parallel}), \quad (2.40)$$

откуда получаем для поля в шаре

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d = \frac{3}{\varepsilon + 2 - (\varepsilon - 1)k^2 a^2 - i\frac{2}{9}(\varepsilon - 1)k^3 a^3} \mathbf{E}_0 . \quad (2.41)$$

Описанный выше подход был использован в работах [96, 98, 99] для обобщения формулы Максвелла-Гарнетта на случай так называемого динамического режима. Отметим, однако, что авторы ограничились учётом лишь радиационного затухания. Для анализа определения показателя преломления ПК имеет смысл воспользоваться моделью Бруггемана, обобщив её с учётом эффектов динамической деполяризации [100]. Величина динамической поправки к модели Бруггемана определяется соотношением a/λ , что приведёт к росту дисперсии в коротковолновой области с ростом размера наночастицы. Однако для точного описания оптических свойств исследуемых образцов двулучепреломляющего мезопористого кремния требуется обобщение динамической модели эффективной среды на случай анизотропных частиц.

2.1.5.2. Частицы в форме эллипсоида

Аналогично можно рассмотреть эллипсоид вращения с полярной полуосью a и экваториальной полуосью b . В этом случае интегрирование в (2.38) даёт:

$$\mathbf{E}_d = -4\pi \left[L(\xi) - D(\xi)k^2 b^2 - i\frac{2}{9}k^3 b^3 \xi \right] \mathbf{P} , \quad (2.42)$$

где $\xi = a/b$ – соотношение полуосей, $L(\xi)$ – фактор деполяризации для эллипсоида, а $D(\xi)$ – фактор динамической деполяризации. Последнее слагаемое отвечает за радиационное затухание. Подобно статическим факторам деполяризации, фактор $D(\xi)$ различается для различных направлений внешнего поля. Так, если поле направлено вдоль оси вращения эллипсоида

$$D_{||}(\xi) = \frac{1}{4} \left[2\frac{\xi^2}{1 - \xi^2} + \frac{\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} \left(1 - \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \right) \arccos \xi \right] \quad (2.43)$$

для сплюснутого эллипсоида и

$$D_{\parallel}(\xi) = \frac{1}{4} \left[-2 \frac{\xi^2}{\xi^2 - 1} + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \left(1 + \frac{\xi^2}{\xi^2 - 1} \right) \ln \left(\sqrt{\xi^2 - 1} + \xi \right) \right] \quad (2.44)$$

для вытянутого эллипсоида, тогда как в случае поля, лежащего в экваториальной плоскости

$$D_{\perp}(\xi) = \frac{1}{8} \left[\frac{\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} \left(3 + \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \right) \arccos \xi - \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \right] \quad (2.45)$$

для сплюснутого эллипсоида и

$$D_{\perp}(\xi) = \frac{1}{8} \left[\frac{\xi^2}{\xi^2 - 1} + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \left(3 + \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \right) \ln \left(\sqrt{\xi^2 - 1} + \xi \right) \right] \quad (2.46)$$

для вытянутого эллипсоида. Отметим, что при $\xi = 1$ $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$ и $D_{\parallel} = D_{\perp} = 1/3$, т. е. уравнение (2.42) переходит в уравнение (2.39). Зависимости факторов динамической деполяризации от величины соотношения полуосей представлены на рис. 2.8. Видно, что при стремлении ξ к нулю величины D_{\parallel} и D_{\perp} также стремятся к нулю.

Принимая во внимание модификацию локального поля, действующего на поры и нанокристаллы, мы можем, оставаясь в рамках модели Бруггемана, записать для эффективной диэлектрической проницаемости нанокомпозита, например ПК, ε_{eff} следующее уравнение:

$$\begin{aligned} & p \frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}) (L - Dk_1^2 b^2 - \frac{2}{9} k_1^3 b^3 \xi)} + \\ & + (1 - p) \frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}) (L - Dk_2^2 b^2 - \frac{2}{9} k_2^3 b^3 \xi)} = 1, \end{aligned} \quad (2.47)$$

где p – пористость, ε_1 и ε_2 – диэлектрические проницаемости материалов, образующих нанокомпозитную среду, а $k_1 = 2\pi\sqrt{\varepsilon_1}/\lambda$ и $k_2 = 2\pi\sqrt{\varepsilon_2}/\lambda$ – модули волновых векторов для этих материалов соответственно, λ – длина волны в вакууме.

Таким образом, впервые предложена модель для описания эффектов динамической деполяризации в частице, имеющей форму эллипсоида вращения.

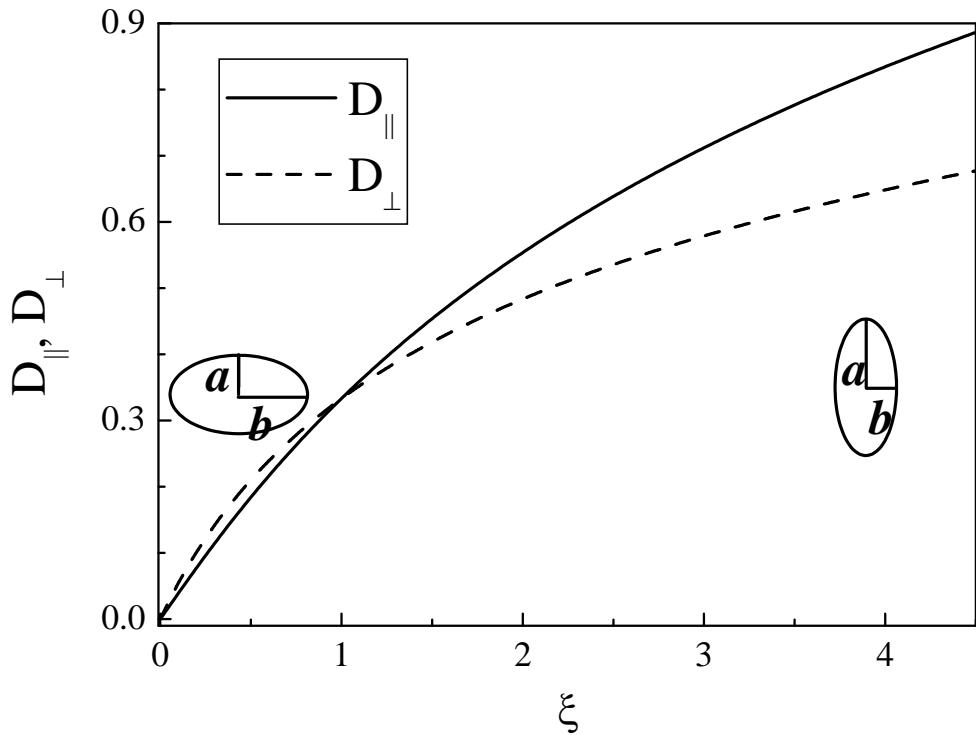


Рис. 2.8. Зависимость факторов динамической деполяризации для эллипсоида вращения от соотношения полуосей эллипсоида. Сплошная линия соответствует полю, направленному вдоль оси вращения эллипсоида, штриховая – полю, направленному перпендикулярно оси вращения эллипсоида.

2.2. Двулучепреломление в наноструктурированных полупроводниках и диэлектриках

В этом разделе рассмотрим результаты непосредственного измерения величин показателя преломления и двулучепреломления в пористых кремнии, фосфиде галлия, оксида кремния и оксида алюминия.

2.2.1. Методика измерений

Определение показателей преломления проводилось на основании спектров пропускания или отражения, полученных в ИК и видимом диапазонах. Для измерений в среднем ($1,3 - 28$ мкм или $7500 - 350$ см $^{-1}$) и дальнем ($2000 - 30$ см $^{-1}$) ИК диапазонах были использованы спектрометры Perkin Elmer FTIR RX-I и Bruker 66/v, а для измерений показателей преломления,

а также величин двулучепреломления, в видимом и ближнем ИК диапазонах (400 - 1600 нм) применялась установка, собранная на основе монохроматора МДР-12. В дальнем ИК диапазоне измерения проводились при остаточном давлении 1 мбар. Для изучения щелевых кремниевых структур в диапазонах дальнего ИК излучения и субмиллиметровых длин волн, т. е. от 500 до 2000 мкм ($20 - 5 \text{ см}^{-1}$), использовался спектрометр на основе монохроматических источников – ламп обратной волны [71, 101]

В этом случае источником света служила лампа накаливания, излучение которой фокусировалось на входную щель монохроматора МДР-12. Измерения проводились в двух спектральных интервалах 500 - 1000 нм и 1000 - 1600 нм. В интервале 500-1000 нм использовалась решётка 1200 штрихов/мм, и кремниевый фотодиод. В интервале 1000 - 1600 нм использовалась решётка 600 штрихов/мм, германиевый фотодиод и светофильтр КС-17 для того, чтобы отсечь излучение, прошедшее через монохроматор во втором порядке. Монохроматическое излучение коллимировалось, а потом фокусировалось на образец при помощи двух широкоапертурных линз. Призма Глана-Тэйлора (поляризатор), установленная между линзами, выделяла линейно-поляризованное излучение.

Для измерения величины двулучепреломления исследуемый образец размещался в перетяжке сфокусированного светового пучка и был выставлен так, что его оптическая ось располагалась под углом 45° по отношению к плоскости поляризации излучения. После образца в этом случае ставился анализатор – призма Глана-Тэйлора, пропускающая излучение, поляризованное параллельно или перпендикулярно падающему. Тогда интенсивность прошедшего света T будет пропорциональна:

$$T \sim 1 \pm \cos \left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d \right), \quad (2.48)$$

где $\Delta n = |n_o - n_e|$ – величина двулучепреломления, n_o и n_e – показатели преломления для обычновенной и необыкновенной волн соответственно, d – толщина образца, знак + соответствует параллельным поляризаторам, а знак – соответствует перпендикулярным поляризаторам. Аналогичная схема

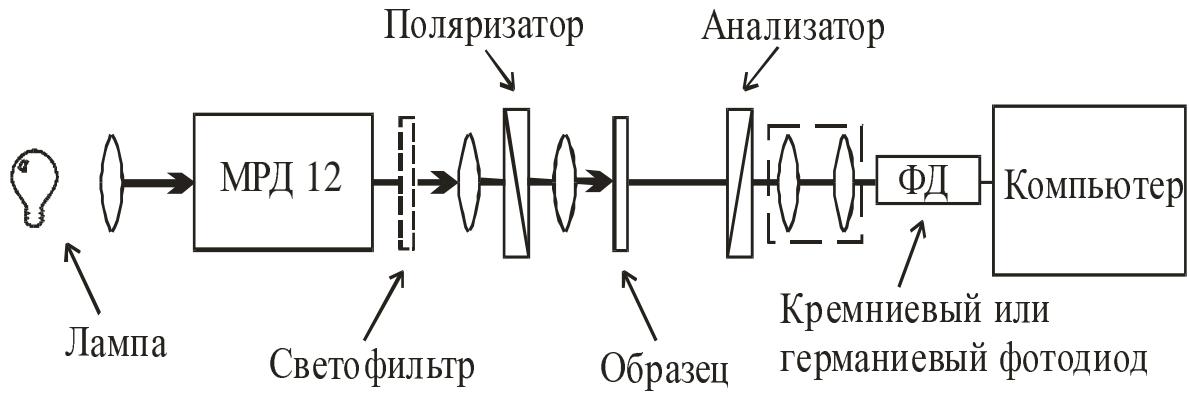


Рис. 2.9. Схема установки для измерения спектров пропускания в скрещенных и параллельных поляризаторах в видимом и ближнем ИК диапазонах.

ма, но с одновременно вращающимися поляризаторами, была использована и для измерения дихроизма [88].

Величины показателей преломления определялись из анализа осцилляций в спектрах пропускания (отражения), вызванных интерференцией волны в пленке исследуемого материала. Характерные спектры пропускания приведены на рис. 2.10. Наличие дисперсии показателей преломления не позволяет применить простую формулу

$$n = \frac{1}{2d\Delta\nu}, \quad (2.49)$$

где n – показатель преломления, d – толщина пленки, $\Delta\nu$ – разность между волновыми числами, соответствующими двум соседним максимумам или минимумам в спектре, поскольку расчёт по формуле (2.49) приводит к значительному завышению величин показателей преломления (см. характерный пример в [14] и обсуждение в [103]). Поэтому для определения показателей преломления необходимо учитывать порядок интерференционного экстремума, зная который можно легко определить величину показателя преломления:

$$n = m\lambda/2d \quad (\text{для максимума}), \quad n = (m + 1/2)\lambda/2d \quad (\text{для минимума}), \quad (2.50)$$

где m – порядок интерференционного максимума, а λ – соответствующая ему длина волны. Сначала в ИК области, где дисперсия минимальна и, следовательно, при использовании формулы (2.49) ошибка в определении показателя преломления минимальна, по формуле (2.49) определяются пред-

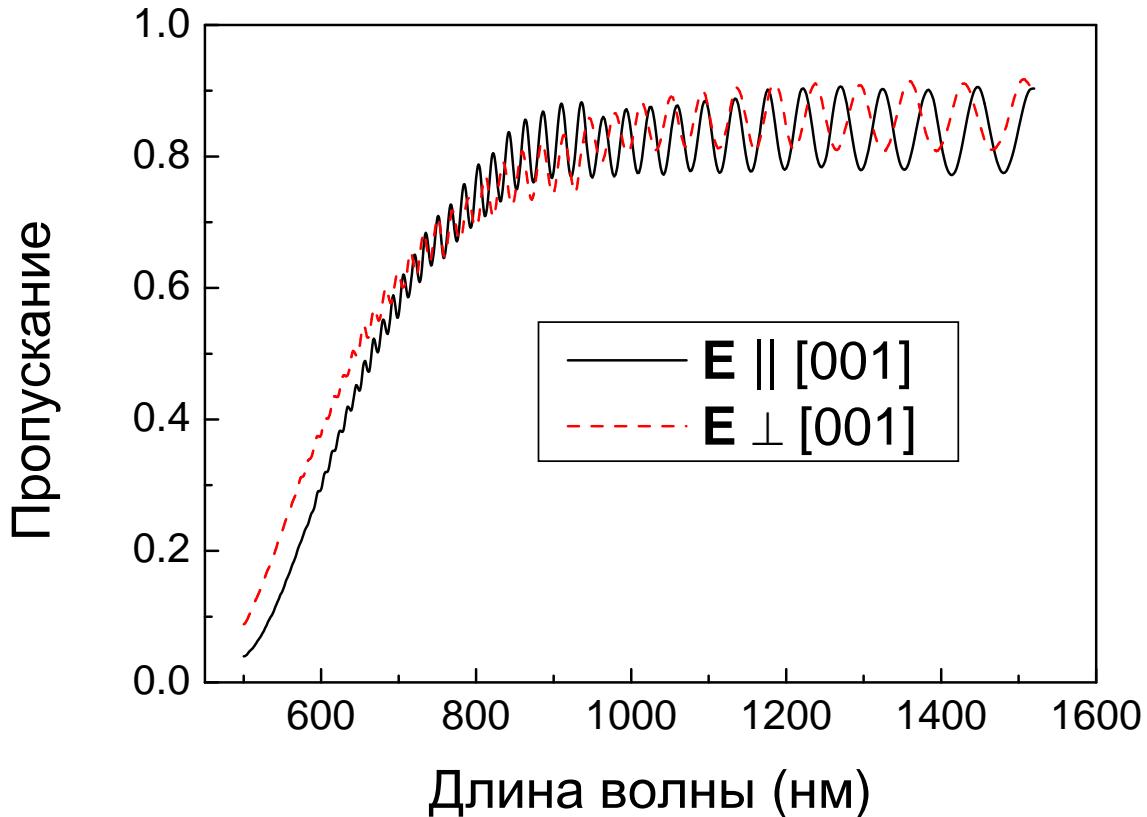


Рис. 2.10. Спектры пропускания двулучепреломляющей пленки ПК при поляризации падающего излучения параллельно и перпендикулярно его оптической оси в видимом и ближнем ИК диапазоне.

варительные значения показателей преломления n' . Далее определяется номер интерференционного пика:

$$m_{o,e} = \left[\frac{2dn'_{o,e}}{\lambda} \right], \quad (2.51)$$

где квадратные скобки обозначают целую часть числа. Определив таким образом порядок интерференции для максимально возможной длины волны, мы можем последовательно сопоставить всем интерференционным экстремумам их порядки интерференции вплоть до видимого диапазона и легко рассчитать показатели преломления для обычновенной и необыкновенной волн по формулам (2.50).

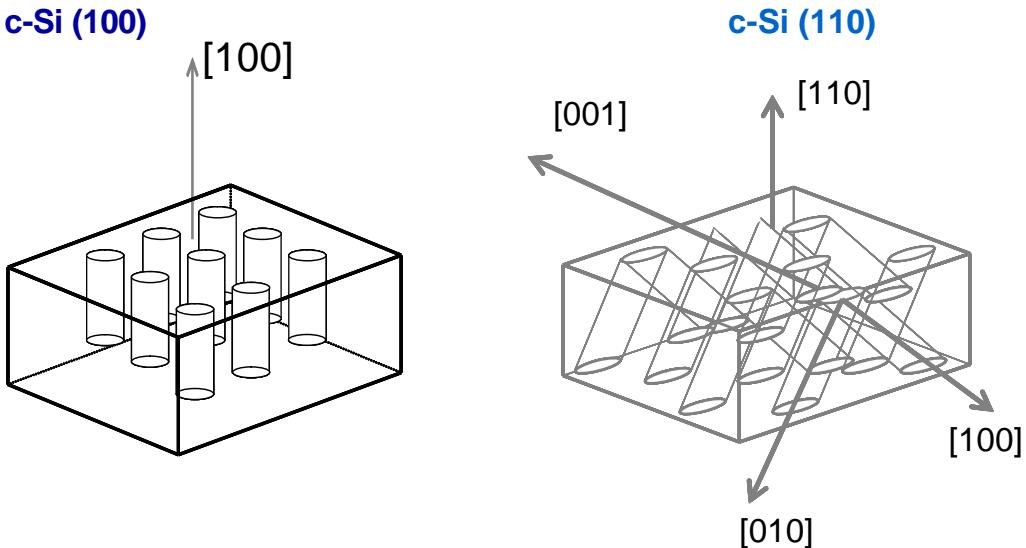


Рис. 2.11. Схематическое изображение расположения пор в (100) и (110) ПК.

2.2.2. Пористый кремний

2.2.2.1. Двулучепреломление пористого кремния

Кремний обладает высокосимметричной решеткой типа алмаза (симметрия $t\bar{3}m$) и, как следствие, ничтожным двулучепреломлением. У кристаллического кремния максимальная величина двулучепреломления достигается для световой волны, распространяющейся вдоль кристаллографического направления [110], и составляет $\Delta n = n_{<110>} - n_{<100>} = 5 \cdot 10^{-6}$ [104].

Поскольку электрохимическое травление сильнолегированного кристаллического кремния с дырочным типом проводимости ($p^{++}\text{-Si}$) характеризуется преимущественным ростом пор вдоль кристаллографических осей $<100>$ (см. рис. 2.11), то, таким образом, симметрия пористого слоя понижается по сравнению с кристаллическим кремнием, что проявляется в возникновении так называемого двулучепреломления формы [73]. Для слоёв ПК, полученных на подложке с ориентацией поверхности (100), оптическая ось направлена вдоль кристаллографического направления [100], а двулучепреломление становится заметным только при падении излучения на поверхность образца под углом к нормали [84, 105]. В случае использования пластин с низкой симметрией поверхности ((110), (211)) [17, 106, 107], слои мезопористого кремния обладают свойствами одноосного кристалла, у которого оптическая ось лежит в плоскости поверхности.

Сформированные в p^{++} -Si с ориентацией поверхности (110) слои ПК, обладают свойствами отрицательного одноосного кристалла (см. рис. 2.12), при этом оптическая ось двулучепреломляющего ПК, изготовленного на подложке p^{++} Si с ориентацией поверхности (110), лежит в плоскости поверхности и совпадает с кристаллографическим направлением [001]. Действительно, при вращении образца вокруг оси $[1\bar{1}0]$ для излучения, поляризованного параллельно этой оси, показатель преломления практически не меняется, как это и должно быть для обыкновенной волны. Напротив, для излучения, поляризованного в одной плоскости с осью [001], показатель преломления зависит от угла падения на образец. Зависимость показателя преломления для необыкновенной волны от угла θ между оптической осью и направлением волнового вектора даётся формулой:

$$n_e(\theta) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} , \quad (2.52)$$

где угол θ связан с углом падения излучения на образец θ_0 как:

$$\cos \theta = \frac{1}{n_e(\theta)} \sin \theta_0 , \quad (2.53)$$

Как видно из рис. 2.12, действительно наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных и результатов расчётов по формулам (2.52) и (2.53). Отличие показателя преломления от расчётного объясняется, по-видимому, расхождением (непараллельностью) пучка ИК излучения на расстоянии, сравнимом с размером образца и, возможно, с неоднородностью самого образца.

Величина двулучепреломления существенным образом зависит от пористости, величина которой определяется в том числе плотностью тока травления. Как видно из рис. 2.13, увеличение пористости сопровождается уменьшением эффективных показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн и увеличением величины двулучепреломления $\Delta n = n_o - n_e$, где n_o и n_e - показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн соответственно, которая для высокопористых слоёв

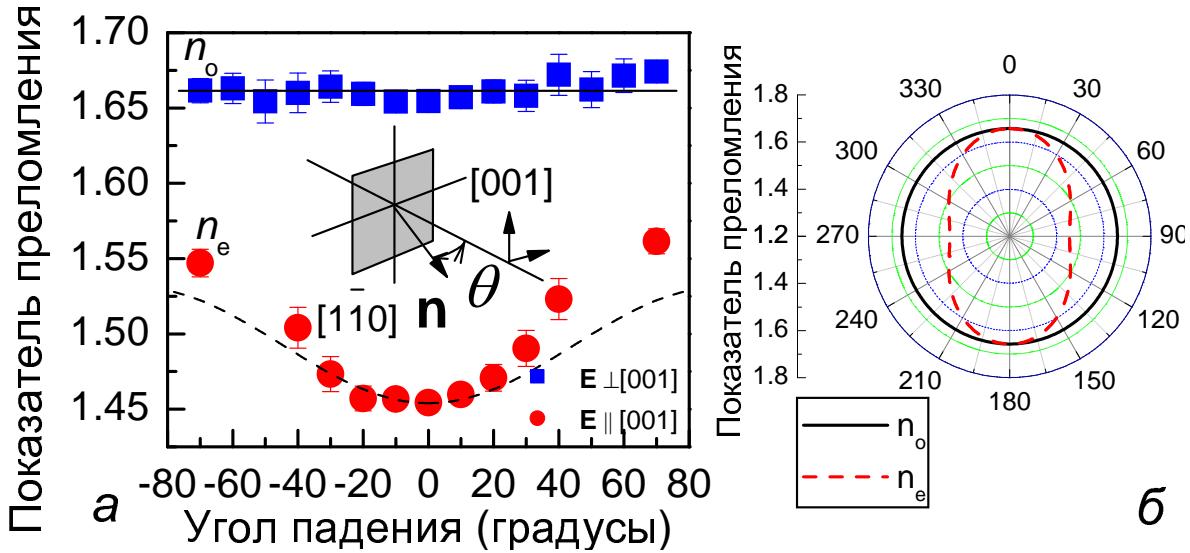


Рис. 2.12. а) Зависимость показателей преломления ПК (110) в ИК диапазоне от угла падения излучения на плёнку. Штриховая кривая – зависимость показателя преломления для необыкновенной волны от угла падения, рассчитанная по формулам (2.52) и (2.53); б) зависимость показателей преломления от угла между оптической осью и направлением волнового вектора в слое .

достигала 0,24 в ИК области при средней величине показателя преломления $(n_o + n_e)/2 = 1,3$ [108]. Отметим, что эта величина Δn превышает аналогичную величину для такого двулучепреломляющего кристалла, как исландский шпат ($\Delta n = 0,15$).

Тип двулучепреломления и расположение оптической оси очевидно должно зависеть от морфологии пористого слоя, который в свою очередь, определяется уровнем легирования исходного кристаллического кремния, ориентацией его поверхности и плотностью тока травления.

Использование кристаллического кремния с той же ориентацией поверхности (110), но с меньшим уровнем легирования (p^+ -Si) приводит к тому, что в данном случае оптическая ось, хотя и лежит в плоскости поверхности, совпадает с кристаллографическим направлением $[1\bar{1}0]$. Слой ПК при этом также проявляет свойства отрицательного кристалла. Интересно отметить, что в отличие от случая p^{++} -Si, с ростом плотности тока травления и, следовательно, пористости величина двулучепреломления изменяется немонотонным образом [109] (рис. 2.14) Максимальная величина двулучепреломления составляет 0,03 в образцах, сформированных при

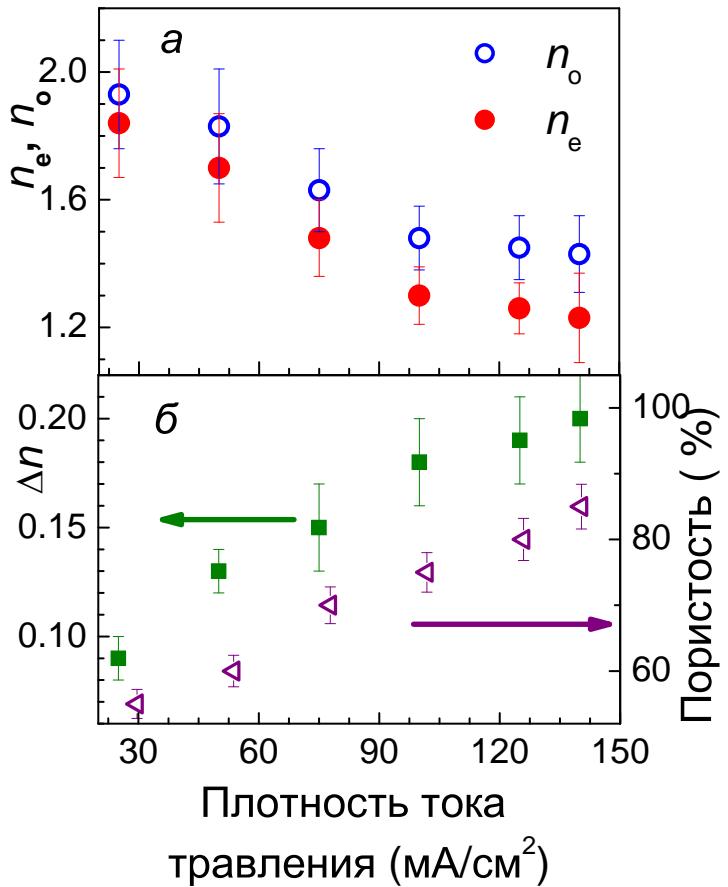


Рис. 2.13. Зависимость показателей преломления для обычновенной и необыкновенной волн (а) и величины двулучепреломления, а также пористости (б) от плотности тока травления.

плотности тока травления $20 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Отметим, что это почти на порядок меньше, чем величина Δn для ПК, изготовленного на сильнолегированной подложке.

Причина отличия от случая ПК, изготовленного травлением $p^{++}\text{-Si}$, может быть связана с различной структурой пор, возникающих при электрохимической обработке образцов с разным уровнем легирования. Для ПК, изготовленного на подложках $p^{++}\text{-Si}$, поры имеют хорошо выраженную форму цилиндров [15] (см. рис. 1.5). Для слоев ПК, полученных на подложках $p^+\text{-Si}$, характерна древовидная структура пор, в которой к длинным порам диаметра порядка 10-20 нм, ориентированным вдоль осей $<100>$, примыкают намного более узкие (5-7 нм) и короткие (не более 100 нм) поры, идущие вдоль иных кристаллографических направлений [15]. По-видимому, именно этим фактом обусловлено отличие в расположении оп-

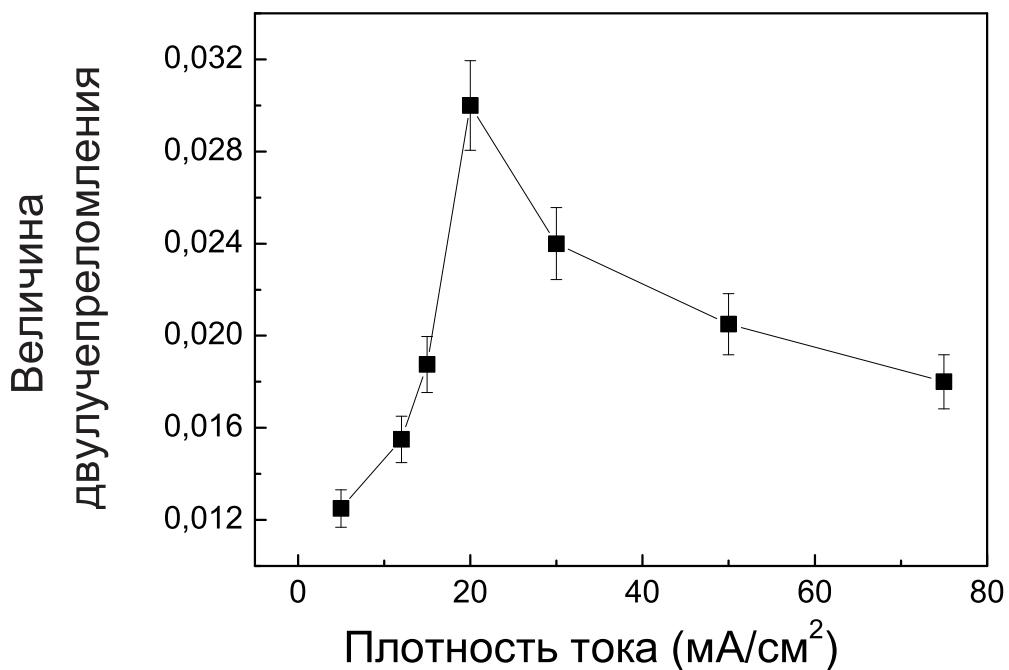


Рис. 2.14. Зависимость величины двулучепреломления на длине волны 3 мкм от плотности тока электрохимического травления кремния с удельным сопротивлением 25 - 45 мОм·см.

тической оси для образцов с различным уровнем легирования исходной пластины кремния. Вместе с тем, при росте плотности тока травления диаметр пор увеличивается, а форма самих пор приближается к цилиндрической. Для таких структур характерен отрицательный тип двулучепреломления с расположением оптической оси вдоль направления [001]. Это изменение формы пор ответственно за немонотонную зависимость величины двулучепреломления от пористости.

Высокое оптическое качество, обусловленное меньшим, чем в случае p^{++} -Si, размером пор и нанокристаллов, достаточно большая величина двулучепреломления и прозрачность в ИК диапазоне позволяют рассматривать исследуемые слои ПК как основу для создания компактных приборов управления поляризацией ИК излучения, в частности фазовых пластин. На рис. 2.15 представлена интенсивность света с длиной волны 1,15 мкм, прошедшего через скрещенные поляризаторы, между которыми располагалась плёнка ПК, от угла ϕ между направлением поляризации падающего излучения и оптической осью ПК. Толщина плёнки составляла 20,5 мкм, величина $\Delta n = 0,03$. Зависимость коэффициента пропускания T такой си-

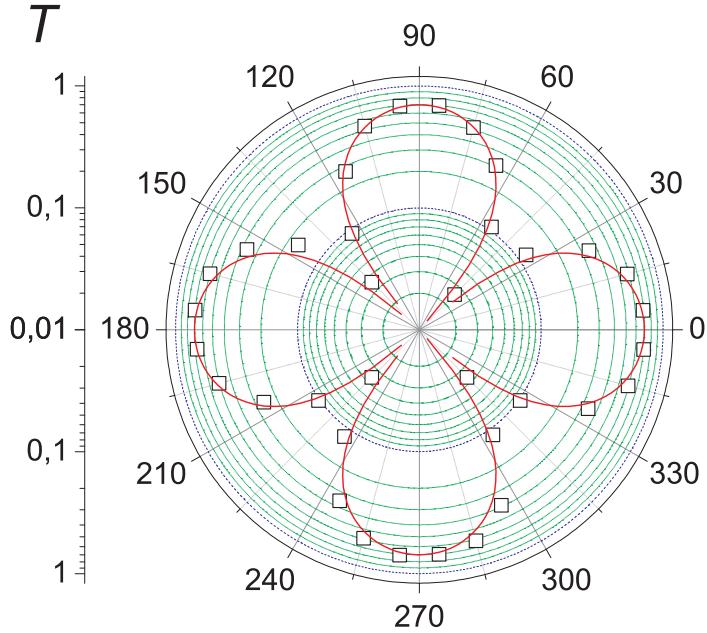


Рис. 2.15. Коэффициент пропускания излучения с длиной волны 1,15 мкм для плёнки ПК толщиной 20,5 мкм, расположенной между двумя скрещенными поляризаторами, в зависимости от угла между направлением поляризации падающего излучения и оптической осью ПК. Сплошной линией показана зависимость $T \sim \cos^2 2\phi$.

стемы от угла ϕ хорошо описывается зависимостью $T \sim \cos^2 2\phi$, т.е. плёнка ПК действует как полуволновая пластина, поворачивающая плоскость поляризации падающего ИК излучения.

В слоях ПК, изготовленных на подложке с ориентацией поверхности (100), поры располагаются по нормали к поверхности (рис. 2.11). Это обуславливает положительный тип двулучепреломления в таких слоях. Зависимость показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн, для ПК, сформированного на подложке ориентации (100) с удельным сопротивлением 15 мОм·см, от угла падения излучения на образец приведена на рис. 2.16. Действительно, плёнка ПК проявляет свойства положительного кристалла, как это и предсказывалось теорией [73, 84]. Аппроксимация полученной зависимости дала величины показателей преломления: $n_o = 2,1$, $n_e = 2,3$.

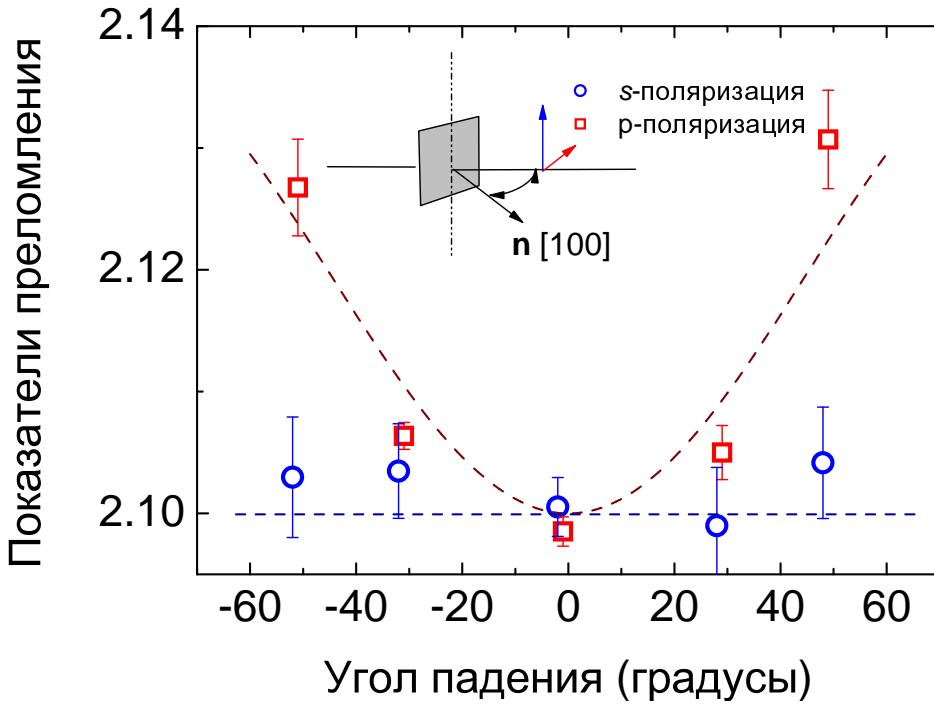


Рис. 2.16. Зависимость показателей преломления ПК в ИК диапазоне от угла падения излучения на образец ПК (100).

2.2.2.2. Дисперсия показателей преломления и моделирование оптической анизотропии в пористом кремнии

В кристаллах двулучепреломление может быть вызвано возникновением напряжений. Однако рентгеновский анализ нанокристаллов ПК свидетельствует о сохранении ПК структуры типа алмаза. Оценки, основанные на упруго-оптических константах, показывают, что двулучепреломление, вызванноеискажением кристаллической решетки, в данном случае ничтожно [110], т.е. каждый кремниевый нанокристалл является оптически изотропным. Таким образом, наблюдающийся эффект обусловлен исключительно анизотропией формы.

На основании обобщенной модели Бруггемана (2.30) нами были выполнены расчёты показателей преломления ПК в ИК диапазоне. При этом ПК рассматривается как ансамбль кремниевых и вакуумных эллипсоидов вращения, оси которых направлены параллельно; направление осей вращения эллипсоидов совпадает с оптической осью [88, 111]. Выбор данной модели оправдан реальной формой кремниевых нанокристаллов, наблюдавшейся

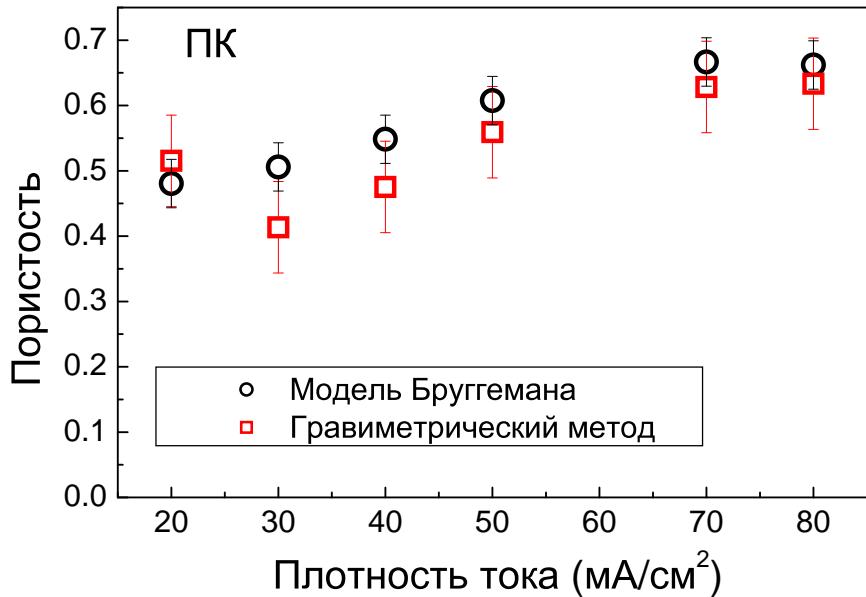


Рис. 2.17. Пористость образцов ПК, определенная гравиметрически и из анализа показателей преломления (модель Бруггемана).

при помощи электронной и атомно-силовой микроскопии (см., например, рис. 1.6б). В том случае, когда поры заполнены воздухом, $\varepsilon_2 = 1$. В расчёте для определения диэлектрической проницаемости кристаллического кремния использовалась известная зависимость его показателя преломления от длины волны [112]:

$$n(\lambda) = A + B \cdot \Lambda(\lambda) + C \cdot \Lambda(\lambda)^2 + D \cdot \lambda^2 + E \cdot \lambda , \quad (2.54)$$

где $A = 3,41696$, $B = 0,138497$, $C = 0,013924$, $D = -2,09 \cdot 10^{-5}$, $E = 1,48 \cdot 10^{-7}$, $F = 0,028$, $\Lambda(\lambda) = 1/(\lambda^2 - F)$ (длина волны в мкм). Минимальная часть диэлектрической проницаемости кристаллического кремния аппроксимировалась по данным работы [113].

В таких расчётах величины факторов деполяризации и пористости играют роль подгоночных параметров. При этом наблюдается хорошее согласование величин пористости, измеренных гравиметрически и определенных из анализа показателей преломления (рис. 2.17). Величины факторов деполяризации и соотношения полуосей эллипсоида, полученные из анализа экспериментально определённых показателей преломления в ИК области (рис. 2.13), представлены на рис. 2.18 [114].

Весьма важным представляется изучение зависимости величин показа-

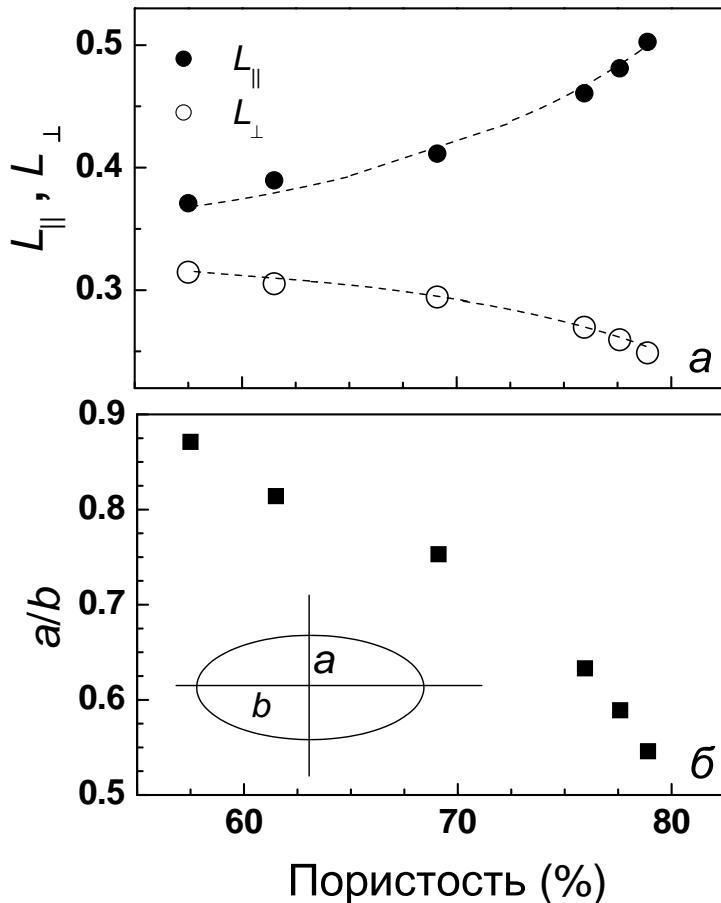


Рис. 2.18. Величины факторов деполяризации и соотношения полуосей эллипсоида в зависимости от пористости [114].

телей преломления от длины волны. Эти данные будут полезны для проверки применимости модели эффективной среды к описанию двулучепреломления ПК; они будут использованы и в дальнейшем для изучения фазового синхронизма нелинейно-оптических процессов в двулучепреломляющих слоях ПК.

На рис. 2.19 представлены зависимости величин n_o и n_e от длины волны для пленки ПК толщиной 8 мкм, полученной при травлении (110) p^{++} Si с плотностью тока 35 мА/см² (пористость около 60%), определенные из спектров пропускания при нормальном падении линейно поляризованного света на поверхность образца. Хорошо заметна нормальная дисперсия показателей преломления.

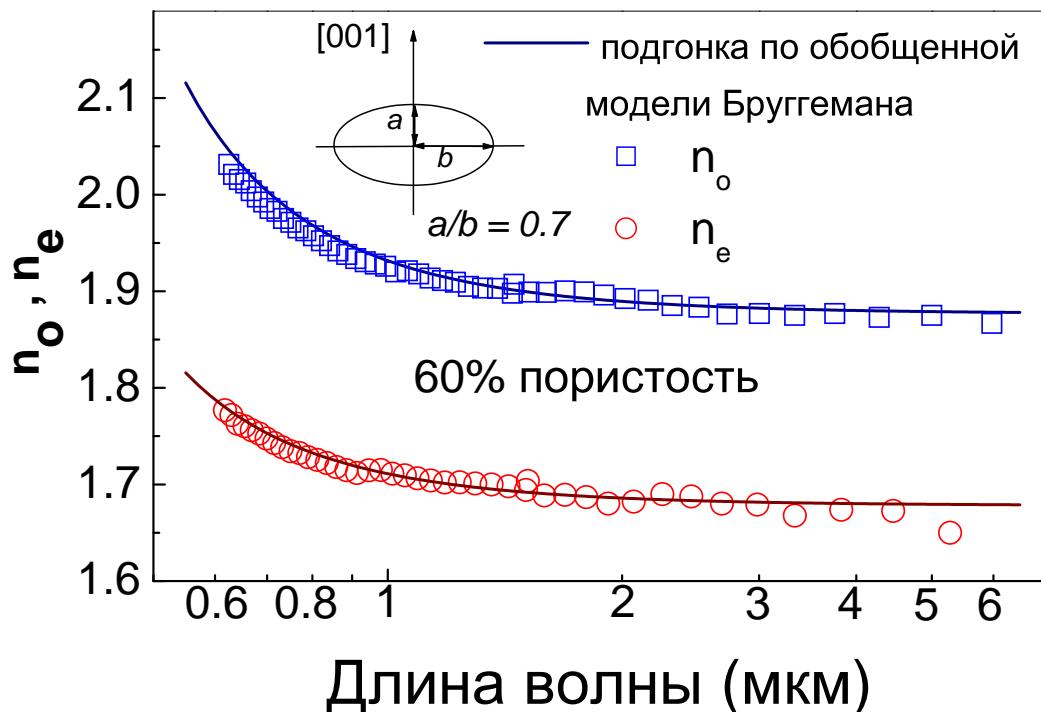


Рис. 2.19. Дисперсия показателей преломления в (110) ПК, пористость 60% [115].

Указанная модель успешно описывает также и оптический дихроизм анизотропных плёнок ПК в ИК диапазоне. Рис. 2.20 представляет спектральную зависимость коэффициентов поглощения для обыкновенной и необыкновенной волн, измеренную для образца ПК, изготовленного травлением с-Si с ориентацией поверхности (110) и удельным сопротивлением 3 мОм·см. Поглощение света в данном спектральном диапазоне обусловлено поглощением свободными носителями заряда в нанокристаллах кремния (поглощение Друде), сильно легированного бором. Полоса поглощения в диапазоне 2000–2200 см⁻¹ обусловлена поглощением на Si-H связях [114]. Коэффициент поглощения для излучения, поляризованного вдоль направления [110] выше, чем для излучения, поляризованного вдоль оси [100]. Величина дихроизма связана с величиной двулучепреломления и определяется пористостью образца, увеличиваясь по мере роста последней (см. врезку к рис. 2.20).

Для расчёта величин коэффициентов поглощения была использована известная зависимость диэлектрической проницаемости кремния от часто-

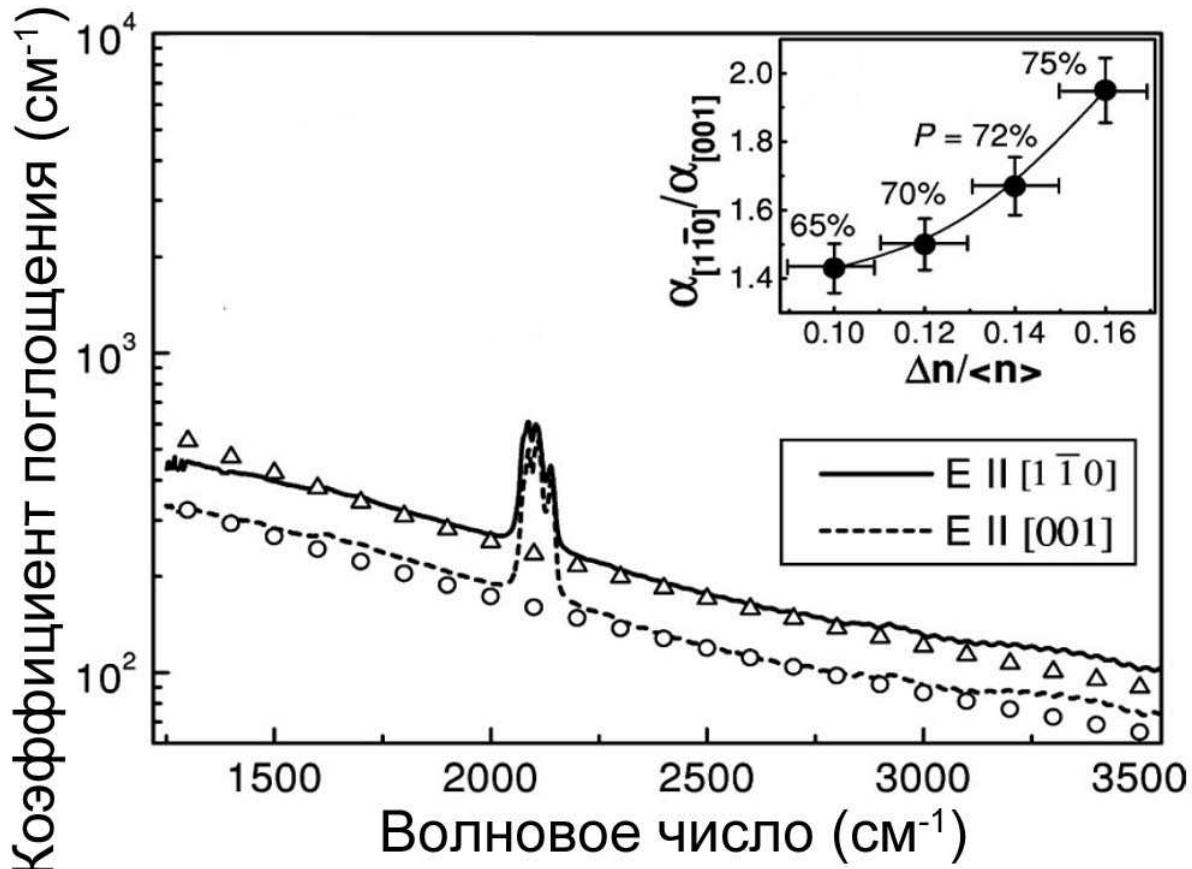


Рис. 2.20. Спектры поглощения в ИК диапазоне для свободной плёнки ПК, сформированного травлением c-Si с ориентацией поверхности (110) при плотности тока травления $j = 40 \text{ mA/cm}^2$, пористость 70% для различных поляризаций излучения. Рассчитанные коэффициенты поглощения изображены треугольниками и кружками. На врезке показана зависимость отношения коэффициентов поглощения для излучений, поляризованных вдоль кристаллографических осей $[1\bar{1}0]$ и $[100]$ от величины двулучепреломления Δn , нормированной на средний показатель преломления $\langle n \rangle = (n_o + n_e)/2$ для плёнок ПК, приготовленных с плотностями токов 25, 40, 50 и 80 mA/cm^2 ; пористости образцов указаны рядом с экспериментальными точками [111].

ты:

$$\varepsilon_{Si}(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}, \quad (2.55)$$

где $\varepsilon_\infty = 11,7$ – высокочастотная (оптическая) диэлектрическая проницаемость кремния, ω – частота излучения, $\omega_p = (4\pi Ne^2/m^*)^{1/2}$ – частота плазменных колебаний, τ – время релаксации квазиймпульса свободных носителей заряда, N – концентрация свободных дырок, а $m^* = 0,2m_e$ – их эффективная масса, e и m_e – заряд и масса электрона.

Как двулучепреломление, так и дихроизм в рассматриваемом нами спек-

тральном диапазоне успешно объясняется в рамках приближения эффективной среды (см. рис. 2.20). Из анализа спектров поглощения были определены концентрация дырок $N_p = 51,33 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, соответствующая $\omega_p = 1800 \text{ см}^{-1}$. Наилучшая подгонка получалась при использовании параметров $\tau^{-1} = 900 \text{ см}^{-1}$ и $\tau^{-1} = 1250 \text{ см}^{-1}$ для поляризации вдоль осей $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ соответственно. В самом деле, рассеяние носителей заряда, движущихся в направлении вдоль короткой оси эллипсоида вращения, оказывается более эффективно благодаря большей рассеивающей площади.

Как видно из сравнения экспериментальных данных и результатов расчетов (рис. 2.19, 2.20), обобщенная модель Бруггемана (2.30), в которой кремниевые нанокристаллы и поры предполагаются имеющими форму сплюснутых эллипсоидов вращения, оказывается хорошим приближением для описания оптических свойств образца умеренной пористости.

2.2.2.3. Роль динамической деполяризации в дисперсии оптических параметров пористого кремния

С увеличением пористости, однако, модель эффективной среды Бруггемана хуже описывает свойства ПК (рис. 2.21). Вместе с тем, для длинноволновой и коротковолновой области становятся заметны отличия расчётных и определенных в эксперименте показателей преломления. В первом случае это связано с тем, что в вычислениях не учитывалось поглощение на свободных носителях, во втором - с приближением длины волны к размеру нанокристалла и, следовательно, с выходом из области применимости статической теории эффективной среды.

На рис. 2.22 представлены дисперсионная зависимость показателей преломления мезопористого кремния, определенная в эксперименте из анализа спектра пропускания тонкой пленки этого материала, а также результаты расчетов на основе модели Бруггемана как с учетом, так и без учета динамической деполяризации. В расчетах использовались известные зависимости действительной и мнимой частей показателя преломления кремния

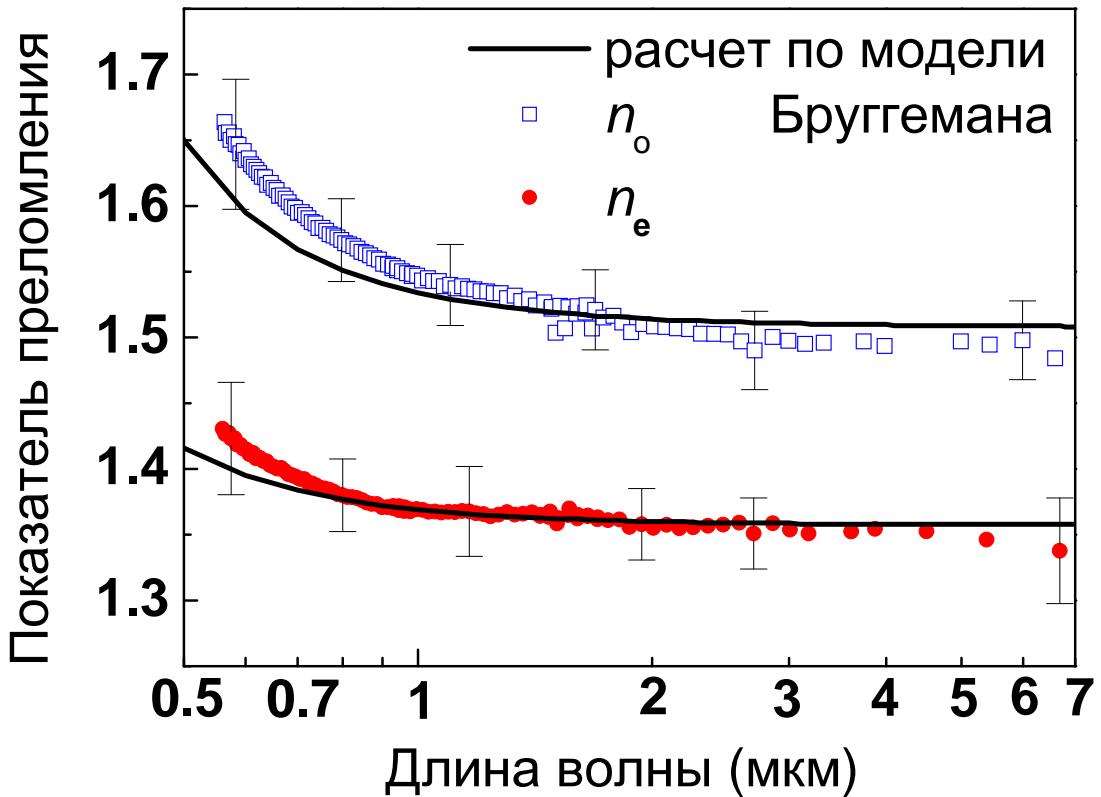


Рис. 2.21. Дисперсия показателей преломления в (110) ПК, пористость 74% [88].

от длины волны [112, 113]. Как видно, в среднем ИК диапазоне роль динамической деполяризации невелика и статическая модель эффективной среды обеспечивает хорошее согласие рассчитанных показателей преломления с данными эксперимента. Однако пренебрежение эффектами динамической деполяризации приводит с уменьшением длины волны к занижению рассчитанных показателей преломления по сравнению с определенными в эксперименте. Если принимать во внимание конечный размер наночастиц и пор, то расчётная зависимость будет характеризоваться более быстрым ростом эффективных показателей преломления с уменьшением длины волны. Удовлетворительно согласия модели с экспериментом удается достигнуть при следующих параметрах: пористости 59%, соотношении полуосей $\xi = 0,86$ и экваториальной полуоси $b = 9$ нм. Последняя величина соответствует типичным размерам наночастиц и пор в мезопористом кремнии.

С конечным размером пор и нанокристаллов кремния связана также

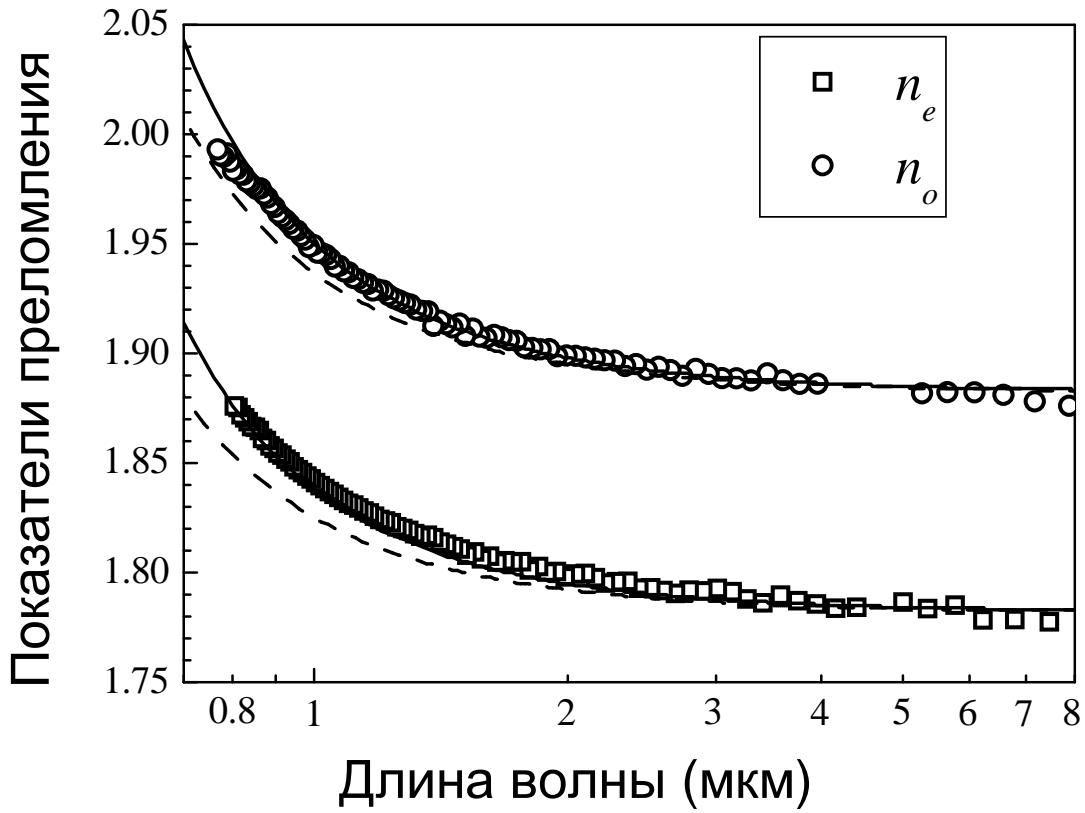


Рис. 2.22. Зависимость показателей преломления анизотропного мезопористого кремния от длины волны. Экспериментально определенные величины показателей преломления изображены кружками (обыкновенная волна) и квадратиками (необыкновенная волна). Линиями представлены результаты расчета по модели эффективной среды: штриховая – без учета динамической деполяризации, сплошная – с учетом.

немонотонная зависимость величины дихроизма $\Delta\kappa = \text{Im } n_o - \text{Im } n_e$ от длины волны, обнаруженная в работе [88]. Дисперсия дихроизма представлена на рис. 2.23. Для длин волн выше 0,52 мкм величина $\Delta\kappa$ растёт с уменьшением длины волны, достигая $\Delta\kappa = 0,0034$; при меньших длинах волн $\Delta\kappa$ падает с уменьшением длины волны. Видно, что для длин волн, превышающих 0,6 мкм, наблюдается хорошее согласие экспериментальных результатов и результатов расчёта в статическом приближении. Отметим, что рассмотренная выше модель эффективной среды с учётом динамических поправок даёт лишь качественное объяснение немотонности зависимости величины дихроизма от длины волны, абсолютные величины дихроизма при этом получаются на порядок выше наблюдаемых в эксперименте. Так, в расчётах максимум величины дихроизма достигается на длине волны 0,52 мкм при $\Delta\kappa = 0,059$, радиус экваториальной оси при

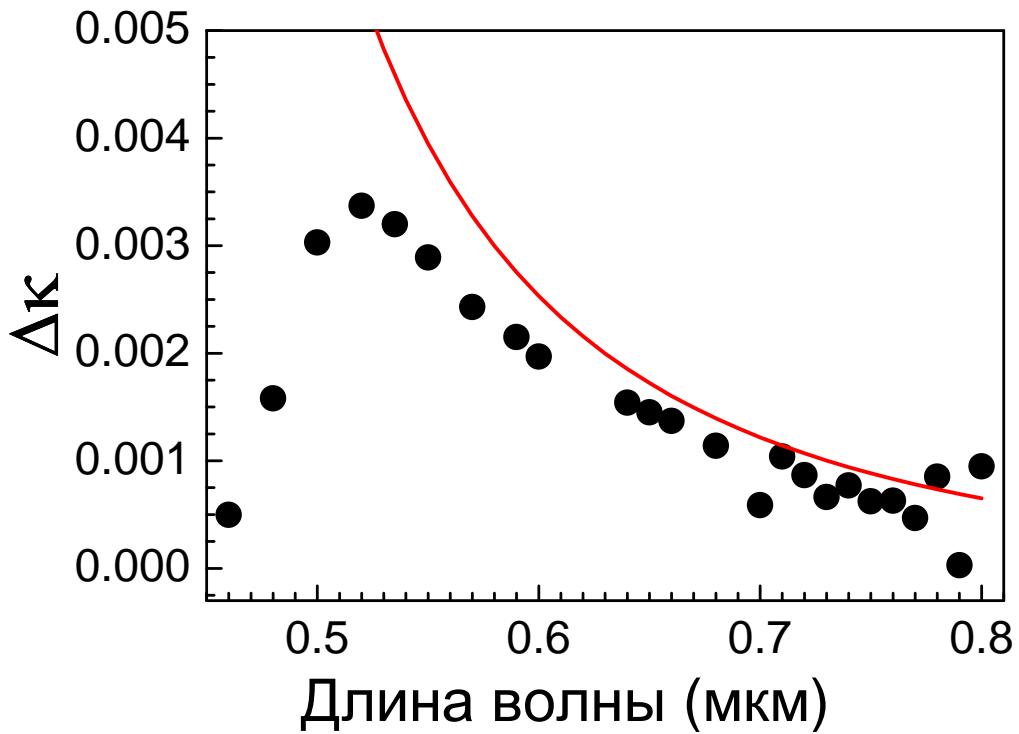


Рис. 2.23. Дисперсия величины дихроизма в (110) ПК, пористость 74% [88].

этом составляет $b = 18$ нм. Причиной такого расхождения расчётных и экспериментальных данных является, по-видимому, не учитываемая в модели частичная деполяризация проходящего через плёнку ПК излучения вследствие эффектов рассеяния на наночастицах. Действительно, длина световой волны в кремнии, соответствующая 0,5 мкм в вакууме, составляет около 150 нм, что сравнимо с размером частиц 20 - 50 нм.

2.2.3. Оксисленный пористый кремний

2.2.3.1. Двулучепреломление окисленного пористого кремния

С целью получения прозрачных слоев ОПК наилучшего оптического качества было изучено влияние различных режимов термического окисления ПК на его оптические свойства. Динамика изменения показателей преломления слоев ПК с различной пористостью при их последовательном прогреве при 100°C, 350°C, 600°C и 950°C отображена на рис. 2.24.

При прогреве плёнки ПК до 100°C его показатель преломления практически не меняется (удалённая в результате прогрева вода достаточно

быстро адсорбируется из окружающей атмосферы). Прогрев до 350°C на воздухе приводит к десорбции водорода с внутренней поверхности ПК и окислению поверхности его нанокристаллов, что приводит к уменьшению их показателя преломления. Дальнейшее окисление образцов при температуре 600°C позволяет уменьшить их показатель преломления, однако они остаются непрозрачными в видимом диапазоне. Прозрачность образцов достигается прогревом при температуре 950°C в течение 2,5 часов.

Анизотропия показателя преломления плёнок ОПК в видимом и ближнем ИК диапазоне определялась из их спектров пропускания в скрещенных и параллельных поляризаторах (см. п. 2.2.1.). Полученные спектры приведены на рис. 2.25. С увеличением анизотропии плёнок ОПК спектры демонстрируют сдвиг интерференционных максимумов и минимумов в ИК область. Анализ полученных спектров позволил определить величи-

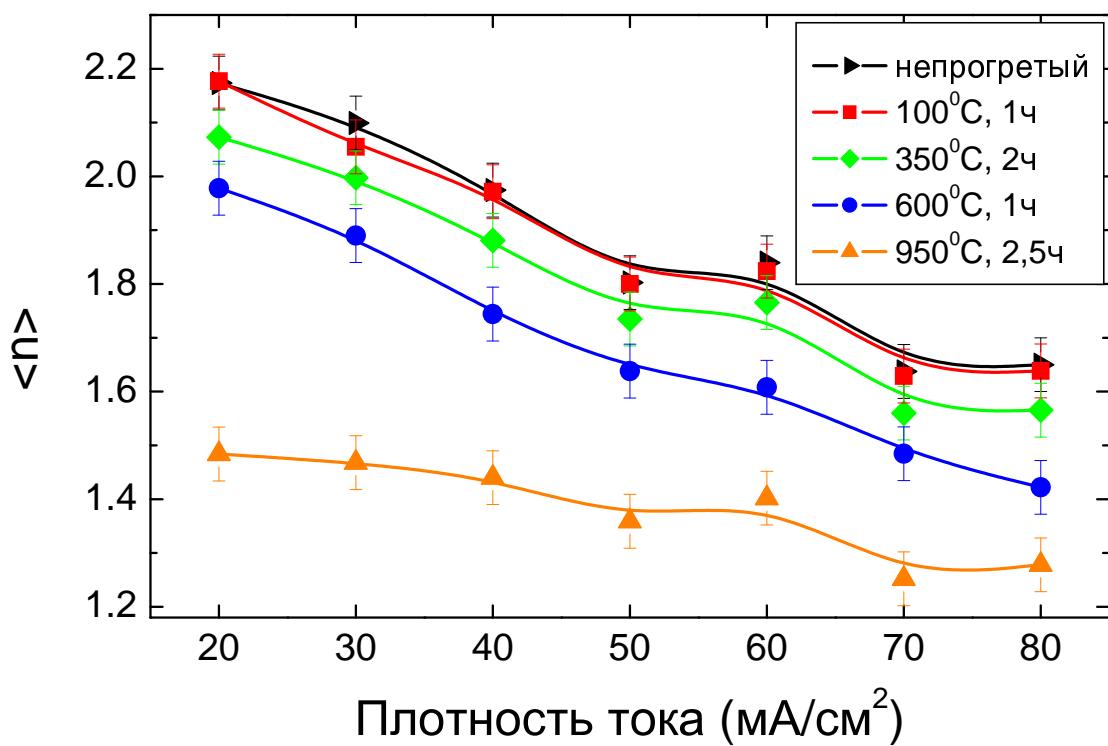


Рис. 2.24. Средний показатель преломления образцов ПК и ОПК, полученных при различных плотностях тока, для различных режимов термического окисления. Сплошные линии служат для выделения данных, относящихся к одинаковым режимам термического воздействия.

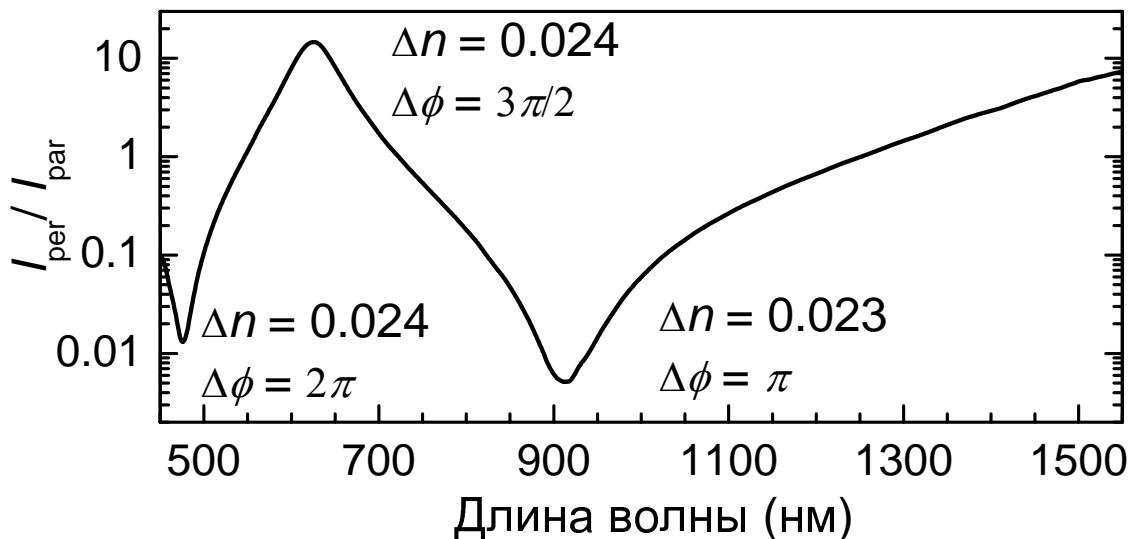


Рис. 2.25. Спектр пропускания окисленного пористого кремния (950°C , 2,5 ч) в скрещенных поляризаторах, нормированный на спектр пропускания в параллельных поляризаторах. На спектре указаны величины двулучепреломления (Δn) и разности фаз между обычновенной и необыкновенной волнами после прохождения слоя ($\Delta\phi$).

ны двулучепреломления в образцах ОПК (см. рис. 2.26). Видно, что после термического окисления ПК двулучепреломление сохранилось, хотя его величина уменьшилась на порядок. Напомним, что по данным структурных измерений ОПК представляет собой аморфную среду (см. раздел 1.1.2.), и наблюдаемая оптическая анизотропия является анизотропией формы. Наблюдается монотонная зависимость анизотропии ОПК от плотности тока травления, определяющего пористость исходных образцов ПК. Максимальная величина двулучепреломления ОПК достигается для образца с максимальной пористостью и составляет $\Delta n = 0,024$, что более чем в два раза превышает анизотропию кристаллического кварца.

Отметим, что, в отличие от ПК для ОПК зависимость величины двулучепреломления от плотности тока существенно нелинейна (ср. рис. 2.13 и рис. 2.26). Этот эффект связан с более сильной по сравнению с ПК зависимостью пористости ОПК от плотности тока травления и объясняется, по-видимому, почти полным «зарастанием» пор при окислении низкопористых слоев ПК. Напротив, в образцах больших пористостей даже после окисления остаются поры, упорядоченность которых и обуславливает дву-

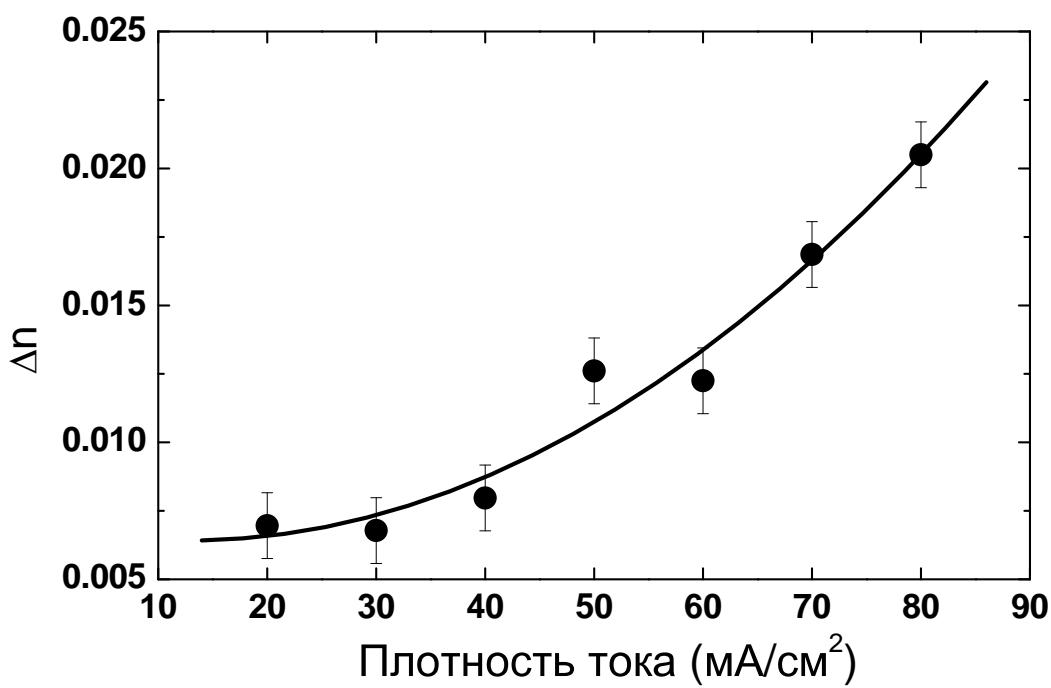


Рис. 2.26. Зависимость величин двулучепреломления слоев окисленного пористого кремния от плотности тока электрохимического травления пластины кремния.

лучепреломление формы.

2.2.3.2. Дисперсия оптических параметров и моделирование оптической анизотропии в окисленном пористом кремнии

Анализ рис. 2.25 позволяет получить некоторые данные о дисперсии величины двулучепреломления. Эти результаты представлены на рис. 2.27. Как видно, с уменьшением длины волны величина Δn возрастает. Этот результат связан с нормальной дисперсией оксида кремния, из которого состоят нанокластеры ОПК.

Более детальная информация о дисперсии показателей преломления может быть получена из анализа спектров пропускания поляризованного ИК излучения. Дисперсионные зависимости показателей преломления для обычновенной и необыкновенной волн в ИК диапазоне приведены на рис. 2.28.

Для анализа полученных дисперсионных зависимостей по аналогии с

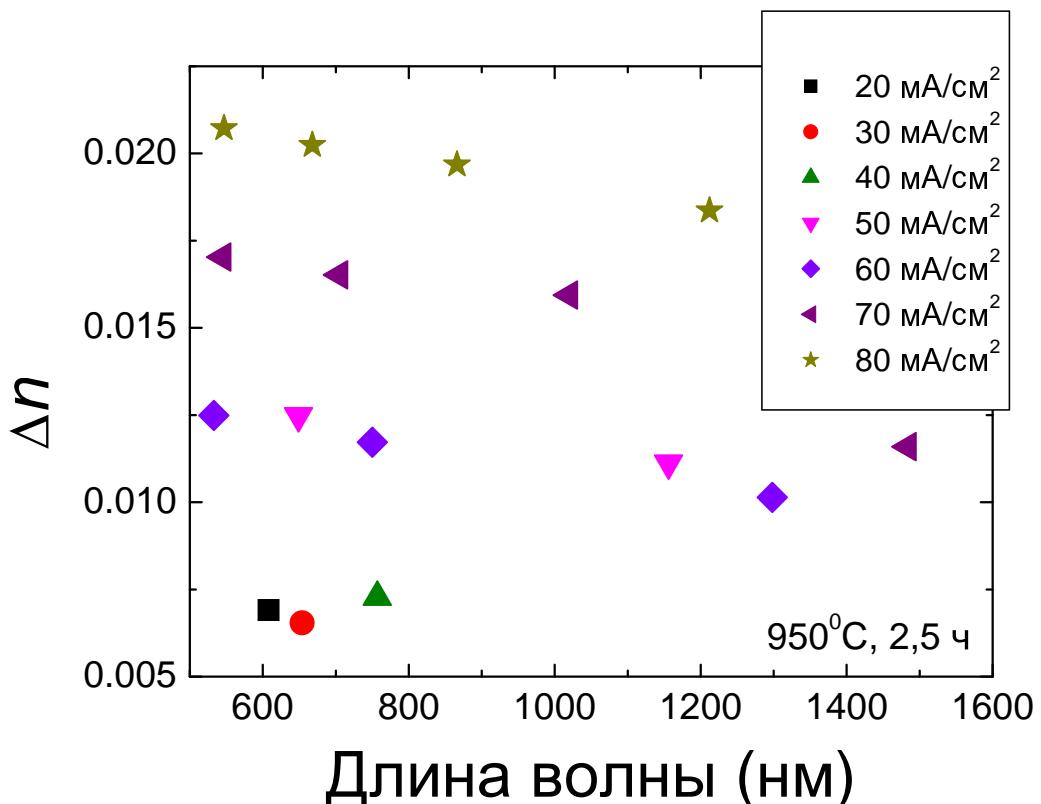


Рис. 2.27. Дисперсия величины двулучепреломления для образцов ОПК, полученных при различных плотностях тока.

ПК использовалась обобщенная модель Бруггемана, в которой предполагалось, что как нанокластеры оксида кремния, образовавшиеся в результате окисления кремниевых нанокристаллов, так и поры также представляют собой сплюснутые сфериоиды. Следовательно, можно предположить, что слой ОПК, сформированный на основе ПК (110), также будет проявлять свойства отрицательного одноосного кристалла, а его оптическая ось будет совпадать с направлением [001]. Действительно, в том случае, когда направление поляризации излучения совпадало с кристаллографической осью [001] исходной пластины кристаллического кремния, величины показателей преломления оказывались меньше, чем в том случае, когда направление поляризации излучения совпадало с кристаллографической осью [1 $\bar{1}$ 0], что не противоречит выдвинутому выше предположению.

Дисперсионные зависимости ОПК были экстраполированы по модифицированной формуле Бруггемана (2.30) с использованием дисперсии показателей преломления плавленого кварца, которая задается законом (2.54)

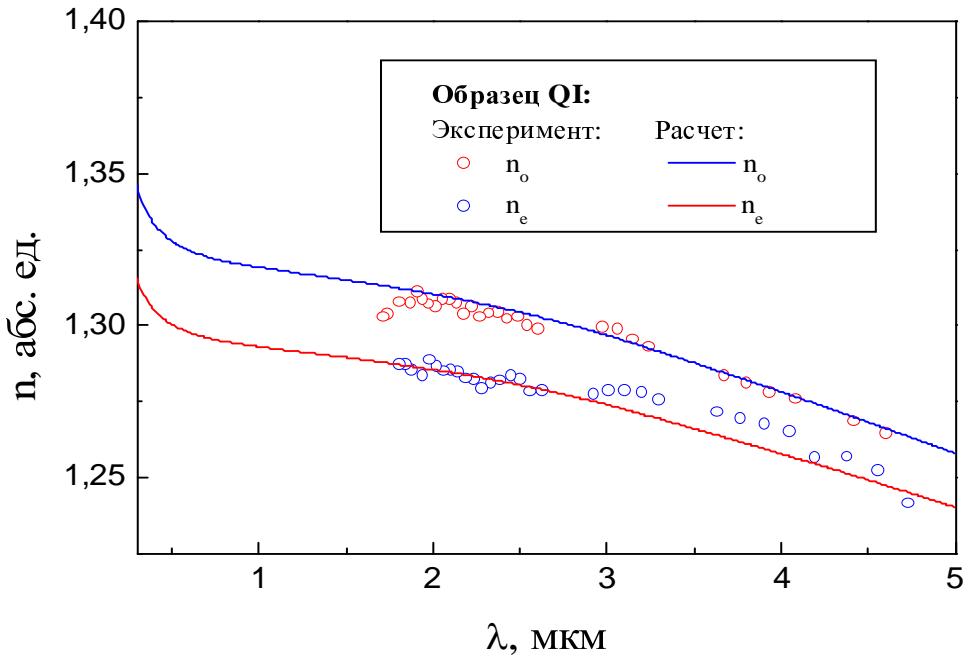


Рис. 2.28. Экспериментальные и расчётные дисперсионные зависимости показателей преломления образца ОПК для обыкновенной и необыкновенной волн.

со следующими параметрами: $A = 1,44902$, $B = 0,004604$, $C = -0,000381$, $D = -0,0025268$, $E = -0,00007722$ [112]. В качестве варьируемых параметров экстраполяции использовались величины пористости p и факторов деполяризации L_{\parallel} и L_{\perp}). Удовлетворительное согласие рассчитанной дисперсии показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн с экспериментальными данными было получено при $p = 0,3$, $L_{\parallel} = 0,210$ и $L_{\perp} = 0,58$ (см. рис. 2.28). В дальнейшем эти значения будут использованы для анализа процесса генерации третьей гармоники на пропускание (см. раздел 3.3.2.).

2.2.4. Пористый фосфид галлия

Упорядоченное расположение пор в пористом фосфиде галлия (ПФГ) также приводит к возникновению оптической анизотропии. Так, в работе [116] сообщалось о достижении величины двулучепреломления $\Delta n = 0.24$ в слое ПФГ, сформированного на подложке кристаллического GaP с ориентацией поверхности (111). В данном случае поры расположены по нормали в поверхности, а слой ПФГ обладает свойствами положительного кристалла

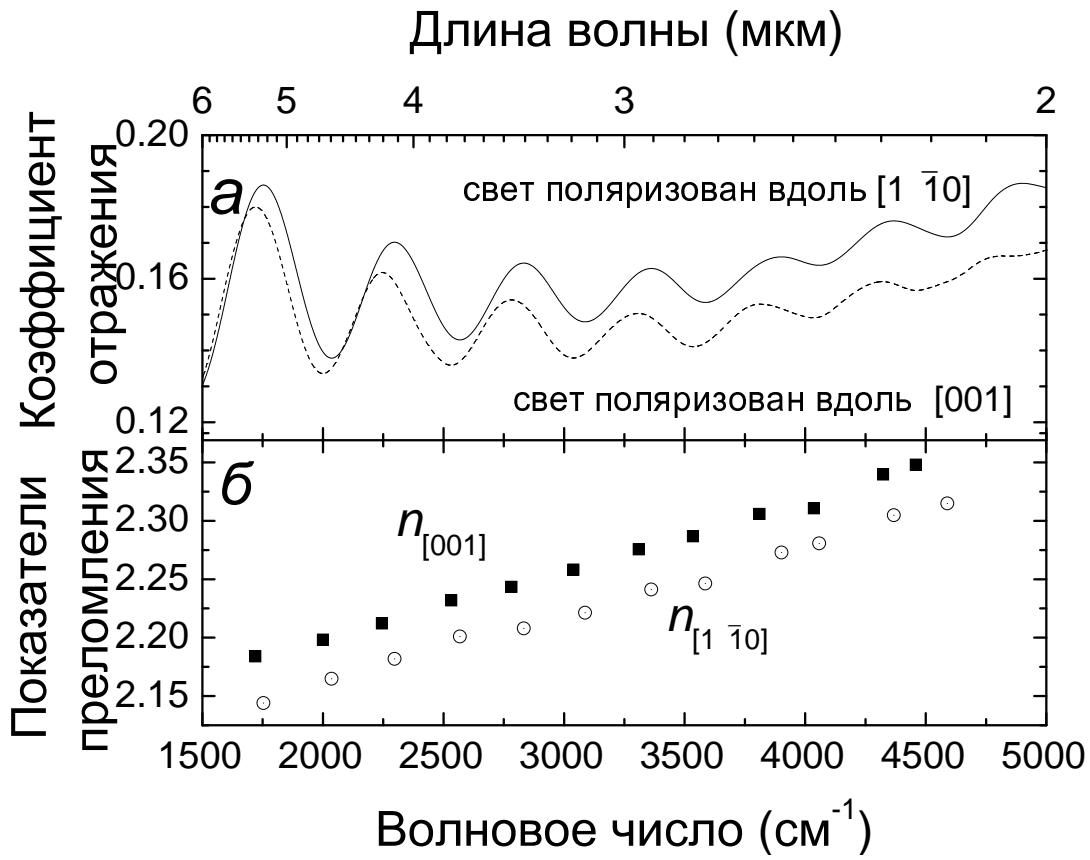


Рис. 2.29. Спектр отражения (а) и дисперсия показатели преломления (б) для света, поляризованного вдоль направлений $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ [117].

с оптической осью, направленной вдоль кристаллографического направления $[111]$.

Как и для ПК, использование низкосимметрийных поверхностей кристаллов GaP, напр. (110) , для изготовления пористых слоёв, приводит к тому, что у сформированного пористого оптически анизотропного слоя оптическая ось будет расположена в плоскости поверхности.

Как показывает измерение отражения в ИК диапазоне, слой ПФГ, сформированный на подложке с ориентацией (110) , действительно обладает двулучепреломлением. По спектрам отражения, содержащим интерференционные пики (рис. 2.29,а), были определены показатели преломления ПФГ и их дисперсия (рис. 2.29,б). Как видно, при поляризации вдоль направления $[001]$, показатель преломления имеет наибольшую величину, тогда как для направления $[1\bar{1}0]$ он минимален. Таким образом, величина анизотропии показателя преломления в исследованном слое ПФГ составила $\Delta n = 0,04$ [117].

В нелинейной оптике кристаллы с кубической решеткой, такие как GaP, GaAs, InP и другие, обладающие высокой оптической нелинейностью, до настоящего времени не использовались, поскольку они являются оптически изотропными. Обнаружение двулучепреломления с оптической осью, лежащей в плоскости слоя ПФГ с ориентацией поверхности (110), открывает новые возможности для использования GaP в нелинейной оптике. В частности, в данном случае становится возможным достичь полного фазового согласования для процессов преобразования частот при нормальном падении накачки (90° синхронизм). Подобный режим фазового согласования привлекателен поскольку он менее чувствителен к расхождению пучков накачки и суммарной частоты уменьшающему эффективность преобразования. Кроме того, угол между векторами Пойнгинга накачки и суммарной частоты в этом случае равен нулю, что позволяет использовать, пучки с меньшим диаметром и нелинейные среды с большей толщиной [118].

2.2.5. Пористый оксид алюминия

Мы исследовали двулучепреломление в слоях пористого оксида алюминия (ПОА), для которого среднее расстояние между порами было значительно меньше, чем длина волны видимого диапазона (для исследуемого образца период структуры составил около 90 нм, а размер пор был около 30 нм). Если рассматривать данный образец как однородную оптическую среду с эффективным показателем преломления. то, учитывая, что поры в ПОА ориентированы перпендикулярно поверхности пленки, следует ожидать двулучепреломления формы: должны различаться показатели преломления света, поляризованного вдоль пор (необыкновенная волна) и перпендикулярно порам (обыкновенная волна). Слой ПОА при этом будет проявлять свойства положительного одноосного кристалла ($\Delta n = n_e - n_o > 0$) [73].

Для определения величины оптической анизотропии ПОА были выполнены измерения спектров пропускания пленок ПОА, помещенных между

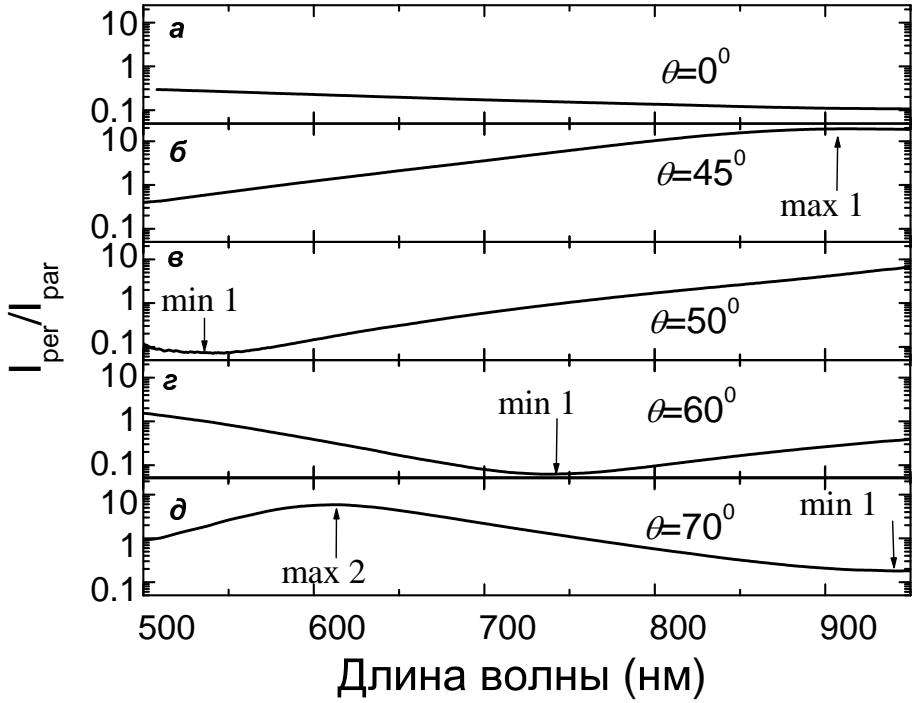


Рис. 2.30. Спектры пропускания образца ПОА в скрещенных поляризаторах, нормированные на его спектры пропускания в параллельных поляризаторах, для различных углов падения излучения [119].

скрещенными и параллельными поляризаторами при различных углах падения θ зондирующего излучения. На рис. 2.30 представлены спектры пропускания в скрещенных поляризаторах, нормированные на спектры пропускания в параллельных поляризаторах, (I_{per}/I_{par}) при различных углах падения зондирующего излучения в спектральном диапазоне 500-950 нм.

По положению максимумов и минимумов в спектрах пропускания при различных углах падения θ была рассчитана угловая зависимость величины анизотропии показателя преломления Δn для образца ПОА, которая представлена на рис. 2.31. Как видно, разность показателей преломления для обычновенной и необыкновенной волн нарастает при увеличении угла падения зондирующего излучения от нулевого значения до $\Delta n = 0,018$ при $\theta = 70^\circ$; это подтверждает предположение о том, что оптическая ось направлена по нормали в поверхности.

Для одноосного кристалла угловая зависимость анизотропии показателя

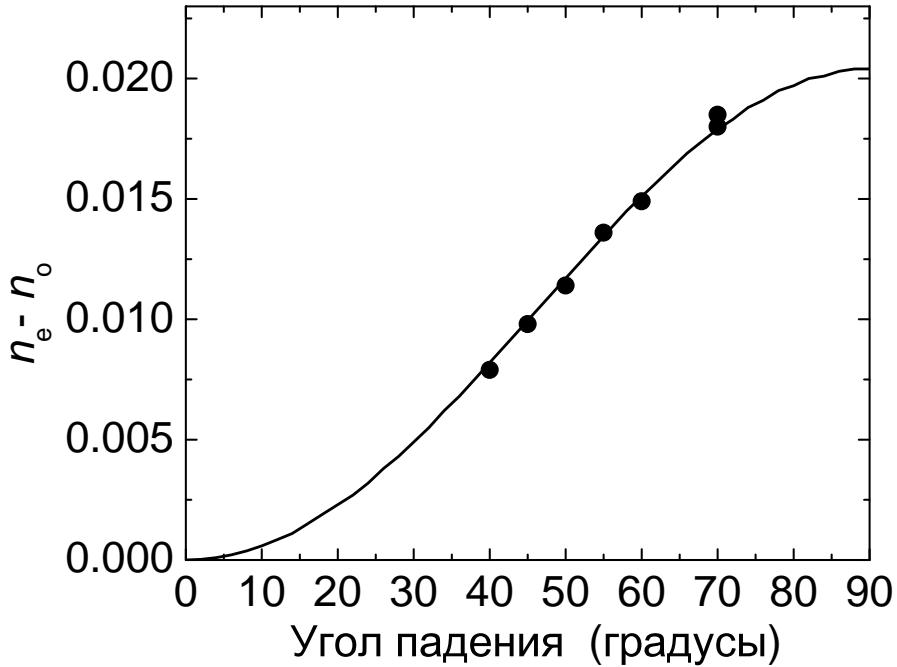


Рис. 2.31. Зависимость величины двулучепреломления ПОА от угла падения излучения. Сплошная линия - результат аппроксимации по формуле (2.56) [119]

преломления определяется формулой:

$$\Delta n(\theta_0) = n_o \left(\frac{1}{\sqrt{\cos^2 \theta_0 + \left(\frac{n_o}{n_e}\right)^2 \cdot \sin^2 \theta_0}} - 1 \right) \quad (2.56)$$

где θ_0 — угол между оптической осью и направлением распространения луча внутри образца; для s -поляризации $\theta_0 = \arcsin(\sin(\theta/n_o))$. Согласно формуле (2.56) была аппроксимирована экспериментальная зависимость величины двулучепреломления слоя ПОА от угла падения излучения (рис. 2.31). Величины главных показателей преломления, соответствующие наилучшей аппроксимации, составили $n_o = 1,59$ и $n_e = 1,65$. Таким образом, величина анизотропии показателя преломления для данного образца ОПК достигает $\Delta n = 0,06$. Полученные значения удовлетворяют обобщённой модели Бруггемана, в которой поры предполагаются имеющими форму цилиндров, при пористости ПОА 16% [119].

2.2.6. Двулучепреломление в щелевых кремниевых структурах в широком диапазоне

На рис. 2.32 показан типичный спектр пропускания ЩКС, измеренный в широком ИК диапазоне ($20 - 10000 \text{ см}^{-1}$ или $500 - 1 \text{ мкм}$) для двух направлений поляризации: вдоль щелей и перпендикулярно к щелям [71]. Условно весь диапазон измерений и анализ структурных свойств ЩКС можно разделить на три части.

1) Дальний ИК диапазон ($20 - 600 \text{ см}^{-1}$ или $500 - 16 \text{ мкм}$). В этом диапазоне имеет место различие между спектрами пропускания при различных поляризациях излучения. Для каждой из поляризаций в спектре можно выделить два периода: малый $\Delta\nu_1$ и большой $\Delta\nu_2$. Период $\Delta\nu_1 = 8 \text{ см}^{-1}$, наблюдающийся в спектрах пропускания для обеих поляризаций, обусловлен интерференцией света в подложке c-Si. Большой период $\Delta\nu_2$ различается для разных направления поляризации. В направлении поляризации вдоль щелей период колебаний составляет $\Delta\nu_{2,\parallel} = 88 \text{ см}^{-1}$, в перпендикулярном

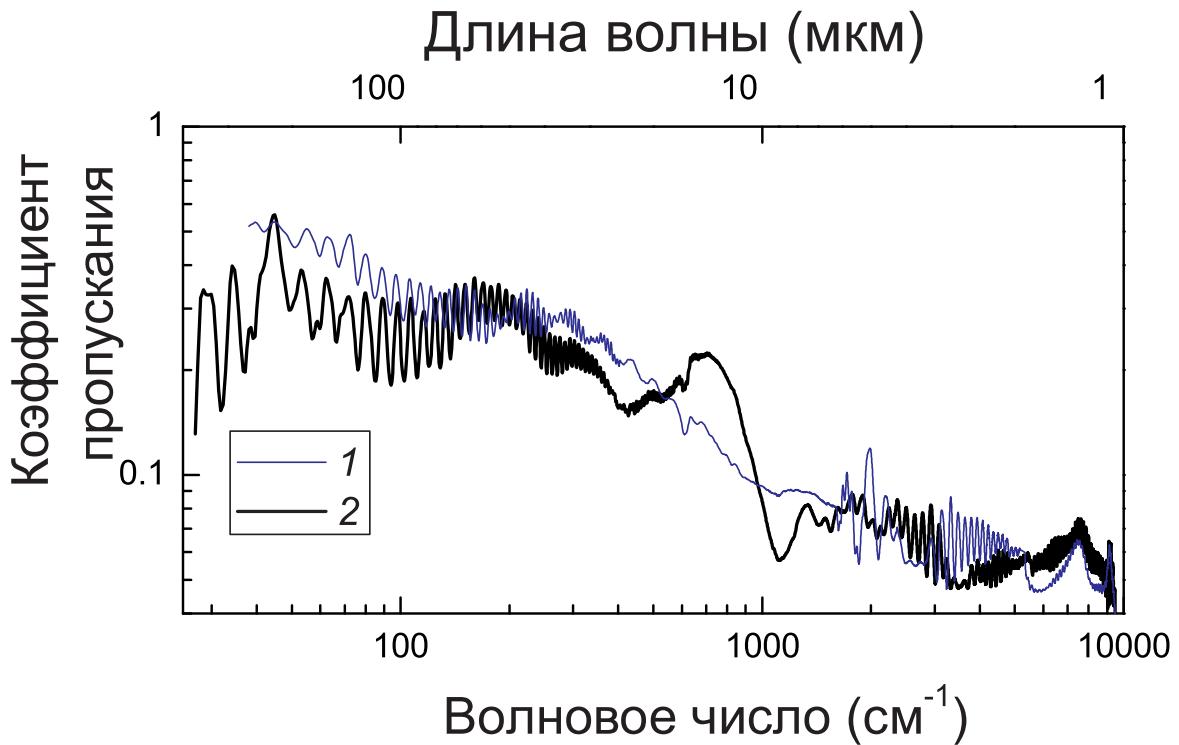


Рис. 2.32. Спектры пропускания ЩКС (период 4 мкм) для двух направлений поляризации падающего света: вдоль щелей (1) и перпендикулярно к щелям (2) [71].

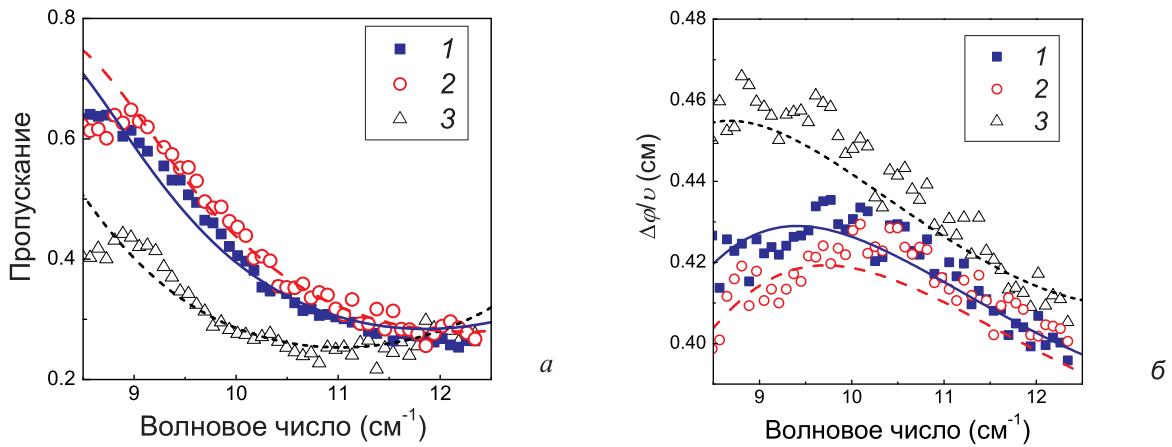


Рис. 2.33. Спектральные зависимости для ШКС с периодом 7 мкм (1, 2) и пластины c-Si (3) в субмиллиметровом диапазоне: а) коэффициент пропускания и б) отношение фазового сдвига волны $\Delta\varphi$ к частоте ν субмиллиметрового излучения, прошедшего через образец, для двух направлений поляризации падающего света: вдоль щелей (1) и перпендикулярно к щелям (2). Линии соответствуют аппроксимации экспериментальных данных в рамках приближения эффективной среды и модели проводимости Друде [71].

направлении – $\Delta\nu_{2,\perp} = 146 \text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует об анизотропии эффективной диэлектрической проницаемости ШКС в направлениях вдоль и перпендикулярно к щелям в данном спектральном диапазоне.

- 2) Средний ИК диапазон ($600 - 3000 \text{ см}^{-1}$, или $16 - 3 \text{ мкм}$), в котором толщины кремниевых стенок и щелей сравнимы с длиной волны падающего излучения и происходит дифракция излучения.
- 3) Ближний ИК диапазон ($3000 - 10000 \text{ см}^{-1}$ или $3 - 1 \text{ мкм}$), в котором длина волны излучения меньше характерных размеров ШКС, и можно использовать приближение геометрической оптики. В этом диапазоне период интерференционных колебаний не зависит от поляризации падающего излучения и является результатом интерференции между лучами, прошедшими через щели и через кремниевые стенки.

Общее уменьшение пропускания с уменьшением длины волны, очевидно, связано с рассеянием ИК излучения. Кроме того, резкое уменьшение пропускания в области 10000 см^{-1} может быть обусловлено межзонным поглощением в c-Si.

На рис. 2.33а показаны спектральные зависимости коэффициента про-

пускания ЩКС в субмиллиметровом диапазоне для разных направлений поляризаций: вдоль щелей (кривая 1) и перпендикулярно к щелям (кривая 2). Для сравнения приведен также спектр пропускания подложки c-Si (кривая 3), который не зависит от направления поляризации. Видно, что абсолютное значение пропускания ЩКС выше по сравнению с подложкой. Дополнительную информацию об оптической анизотропии в ЩКС можно получить из спектральных зависимостей фазового сдвига волны, прошедшей через ЩКС, нормированной на частоту субмиллиметрового излучения. На рис. 2.33б представлены такие зависимости отношения фазового сдвига волны к частоте субмиллиметрового излучения, прошедшего ЩКС, для разных направлений поляризации: вдоль щелей (кривая 1) и перпендикулярно к щелям (кривая 2). Также приведена аналогичная спектральная зависимость для подложки c-Si. Видно, что разность между фазовыми сдвигами волн, имеющих разные направления поляризации в ЩКС, невелика. Это можно объяснить малым набегом разности фаз в волне, прошедшей сквозь очень тонкий анизотропный щелевой слой по сравнению с длиной самой волны.

Анализ спектров пропускания и расчет спектроскопических характеристик ЩКС в дальнем ИК диапазоне осуществлялся в соответствии с моделями эффективной среды для ламинарной структуры (формулы (2.6,2.4)) и моделью проводимости Друде, которая позволяет учесть вклад свободных носителей заряда – в данном случае электронов – в диэлектрическую функцию кремния (формула (2.55)). Путём аппроксимации экспериментальных спектров в рамках указанных моделей были также получены спектральные зависимости показателей преломления $n_{\perp,\parallel}$ для ЩКС (рис. 2.34). Значение двулучепреломления ЩКС, рассчитанное в рамках модели эффективной среды (штриховая линия), хорошо согласуется с величиной, определенной с помощью аппроксимации экспериментальных данных. Также имеет место близость рассчитанных и экспериментально определенных значений эффективных показателей преломления. Немонотонный характер спектраль-

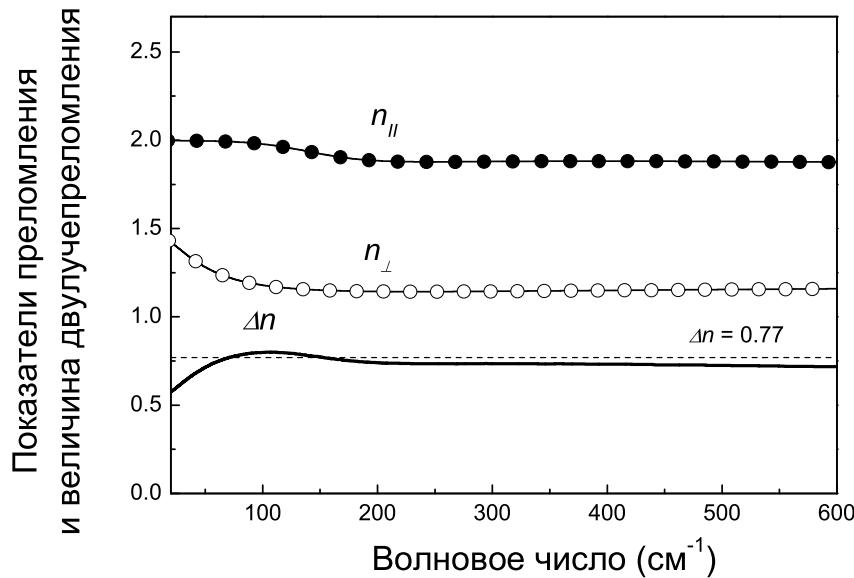


Рис. 2.34. Спектры показателей преломления ШКС с периодом 7 мкм в диапазоне 20 - 600 см^{-1} для разных направлений поляризации и величина двулучепреломления $\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$. Штриховой линией показано значение двулучепреломления, рассчитанное в рамках модели эффективной среды [71].

ной зависимости на низких частотах можно связать с рассеянием ИК излучения на опорных балках в исследованных структурах.

2.3. Упорядоченные оптически неоднородные среды (фотонные кристаллы) на основе пористых полупроводников

Оптически неоднородные среды являются в некотором смысле противоположностью сред, описываемых в рамках приближения эффективной среды (см. п. 2.1.). Под оптически неоднородными будем здесь подразумевать такие композитные среды, в которых либо размеры составляющих среду компонентов, либо расстояние между ними сравнимо с длиной оптической волны. К числу таких систем относятся, с одной стороны, неупорядоченные среды, обладающие значительным рассеянием, а, с другой стороны, среды, в которых чередование областей с разными показателями преломле-

ния происходит упорядоченным образом, например периодически (фотонные кристаллы). Общим для таких систем является необходимость учёта интерференции рассеянных (в первом случае) и отражённых (во втором) волн.

Распространение света в фотонных кристаллах аналогично движению электрона в периодической решётке кристалла, чем и обусловлено их название. Вследствие периодической модуляции их оптических свойств, фотонные кристаллы характеризуются особыми режимами распространения световых волн в определенных интервалах длин волн и волновых векторов. В частности, интерференция электромагнитных волн, распространяющихся вдоль определенных направлений в подобных структурах, приводит к запрету на распространение волн с определённым диапазоном частот, т.е. возникновению фотонных запрещенных зон ($\Phi\text{ЗЗ}$). Подобные зоны аналогичны электронным запрещенным зонам, возникающим в физике твердого тела [40].

В данном разделе мы рассмотрим линейные оптические свойства однодвумерных фотонно-кристаллических структур, сформированных на основе пористых полупроводников и диэлектриков.

2.3.1. Одномерные фотонно-кристаллические структуры на основе пористого кремния

2.3.1.1. Спектры отражения

Одномерные фотонно-кристаллические структуры на основе ПК были получены путем периодического чередования плотностей тока при электрохимическом травлении кристаллического кремния. Основной способ характеристизации полученных многослойных структур – это измерение их спектра отражения или пропускания. Форма такого спектра может быть рассчитана с использованием, например, матричного метода [73]. В таких системах положение фотонной запрещенной зоны определяется толщинами и эффективными показателями преломления слоев ПК (т.е., в конечном счёте,

их пористостью) (рис. 2.35). В многослойной системе, образованной чередующимися слоями с эффективными показателями преломления n_1, n_2 и толщинами d_1, d_2 соответственно условие возникновения ФЗЗ первого порядка с центром на длине волны λ будет иметь вид:

$$n_1d_1 + n_2d_2 = \frac{\lambda}{2} . \quad (2.57)$$

Отметим, что величина коэффициента отражения, а также крутизна границ получающейся ФЗЗ определяется числом периодов в многослойной структуре (рис. 2.36). Нарушение периодичности структуры является аналогом дефекта в твердом теле и ведет к возникновению узких полос пропускания в спектрах (рис. 2.37).

Используя двулучепреломляющие слои ПК, мы можем сформировать одномерный фотонный кристалл, у которого положения фотонных запрещенных зон зависит от поляризации (рис. 2.38) [120, 121]. Подобные многослойные структуры могут быть полезны для создания дихроичных зеркал и фильтров.

2.3.1.2. Дисперсионные свойства

Многослойные структуры отличаются своим законом дисперсии, обусловленным их периодичностью. Для одномерной бесконечной структуры электрическое и магнитное поля могут быть в соответствии с теоремой Блоха представлены в виде:

$$e^{iKz}u(z) , \quad (2.58)$$

где $u(z)$ – периодическая функция, а K – блоховский вектор, подчиняющийся для ТЕ и ТМ поляризованных волн соотношениям [74]:

$$\cos(Kd) = \cos(k_1d_1)\cos(k_2d_2) + \left(\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_1}{k_2}\right)\sin(k_1d_1)\sin(k_2d_2) , \quad (2.59)$$

$$\cos(Kd) = \cos(k_1d_1)\cos(k_2d_2) + \left(\frac{n_2^2 k_1}{n_1^2 k_1} + \frac{n_1^2 k_1}{n_2^2 k_1}\right)\sin(k_1d_1)\sin(k_2d_2) , \quad (2.60)$$

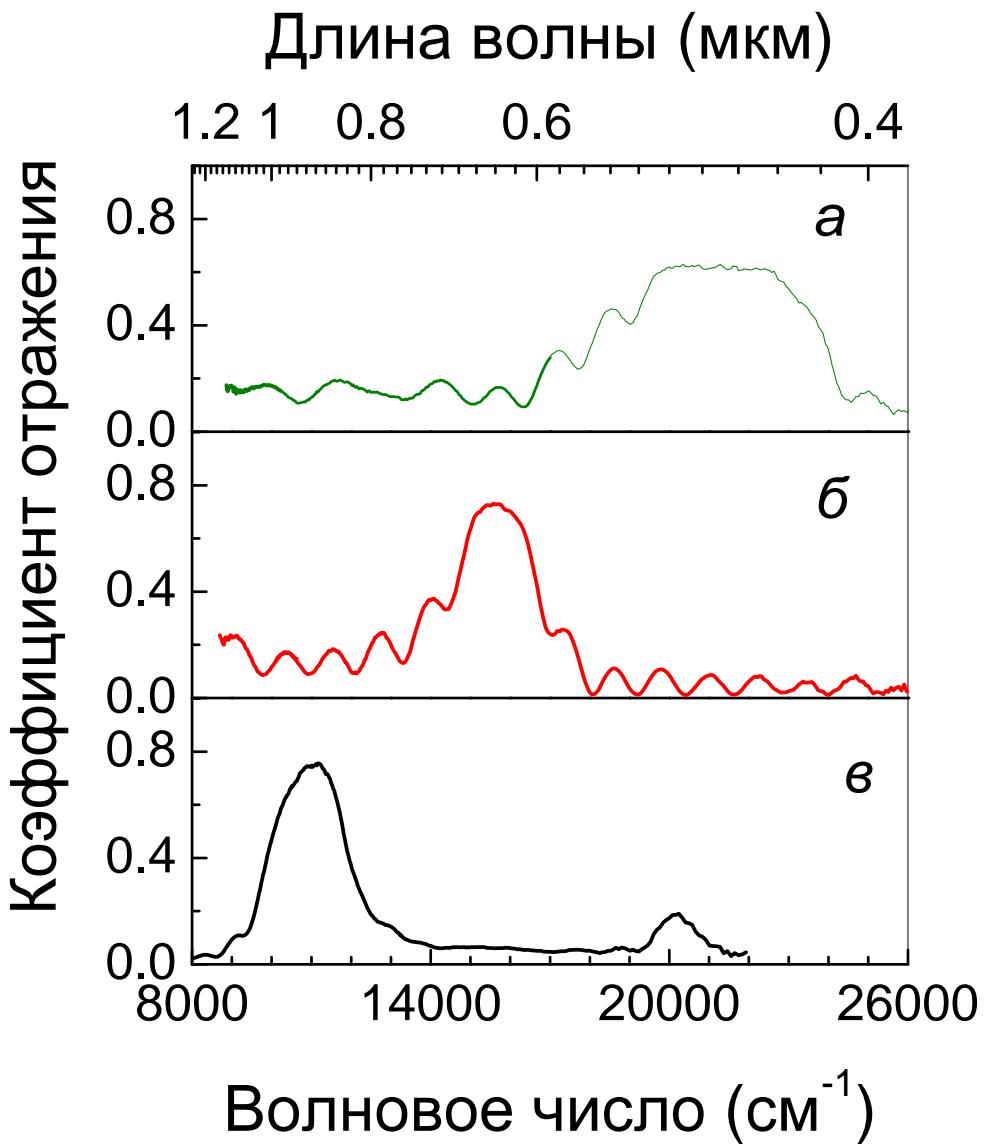


Рис. 2.35. Спектры отражения многослойной структуры на основе ПК с различными периодами: 182 нм (а), 248 нм (б) и 328 нм (в) [121].

где $d_1, n_1, k_1 = 2\pi n_1 / \lambda$ и $d_2, n_2, k_2 = 2\pi n_2 / \lambda$ - толщины, показатели преломления и волновые вектора каждого из слоёв соответственно, λ – длина волны в вакууме, $d = d_1 + d_2$ – период структуры.

Многослойную структуру, состоящую из конечного числа слоёв, также можно характеризовать эффективным показателем преломления $n_{eff} = Kc/\lambda$, где K – эффективный волновой вектор, определяемый дисперсией всей структуры как целого, c – скорость света в вакууме, а также

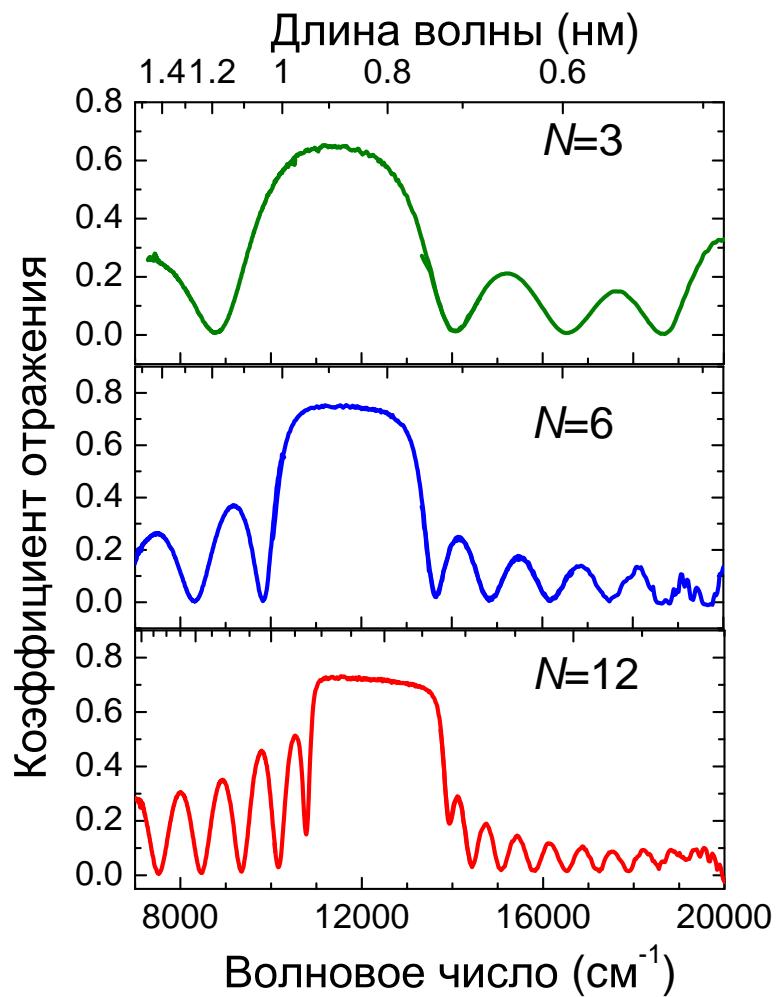


Рис. 2.36. Спектры отражения многослойной структуры на основе ПК для различного количества периодов.

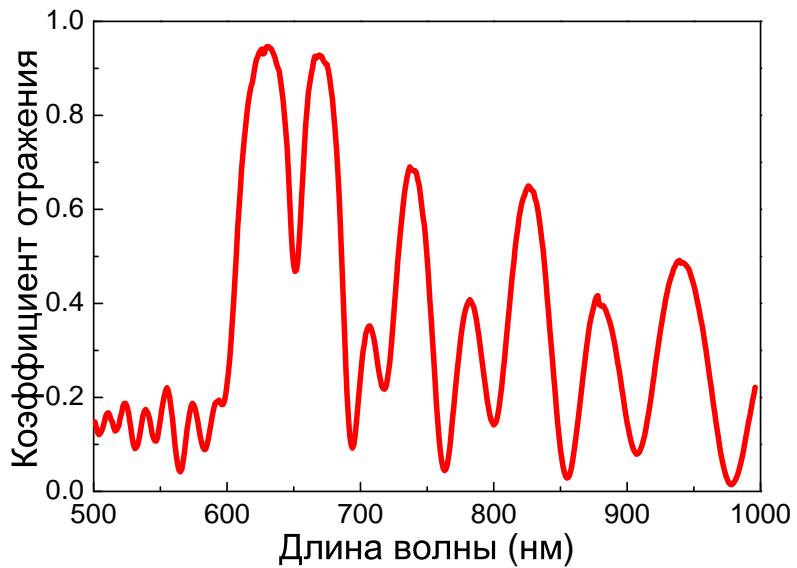


Рис. 2.37. Спектры отражения для многослойной структуры с дефектом на основе ПК.

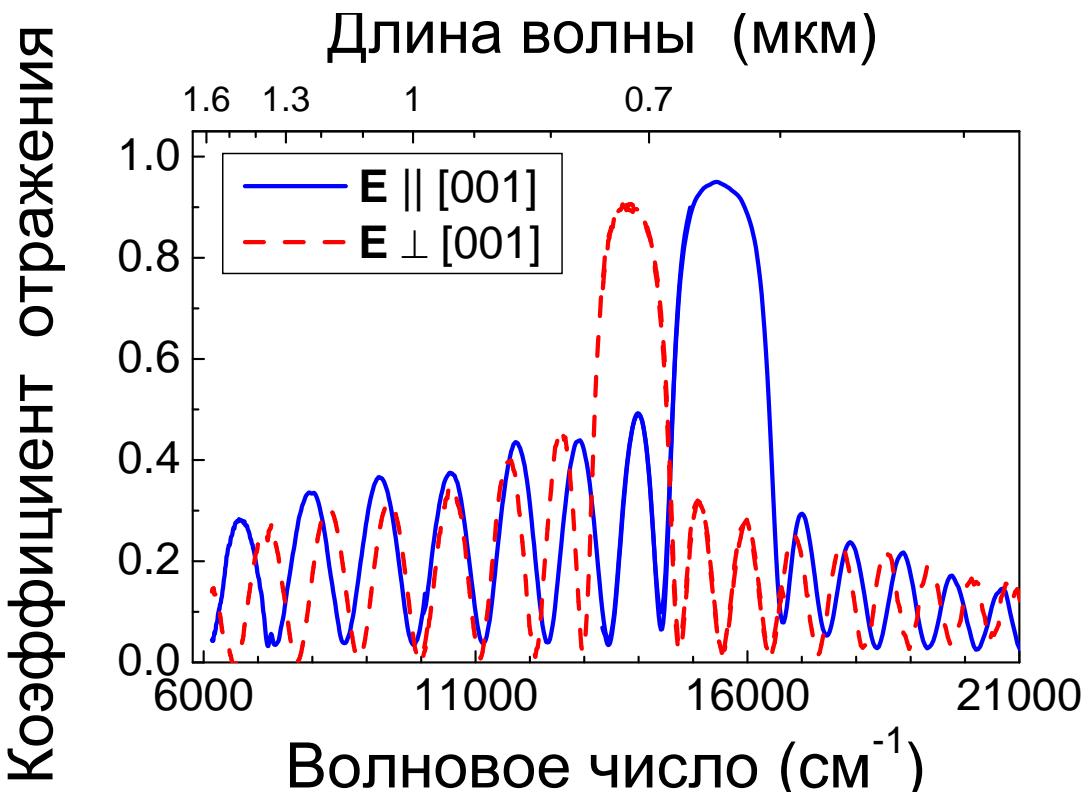


Рис. 2.38. Спектры отражения многослойной структуры на основе анизотропного пористого кремния [121].

параметрами дисперсии первого порядка $u = \partial\omega/\partial K$ и второго порядка $k_2 = \partial^2 K/\partial\omega^2$. Эти параметры были определены для реальной структуры, состоящей из 12 чередующихся пар слоёв ПК низкой и высокой пористости; спектр отражения этой структуры приведен на рис. 2.39,а. Показатели преломления и толщины слоёв были уточнены путём подгонки расчётного спектра под реальный и составили $n_1 = 1.42$, $d_1 = 110$ нм, $n_2 = 1.22$, $d_2 = 127$ нм. Чтобы определить эффективный показатель преломления были выполнены расчёты коэффициента пропускания многослойной структуры для поля t матричным методом [73] (коэффициент пропускания $T = |t|^2$). Тогда $\arg t = \Delta\phi$, где $\Delta\phi$ разность фаз падающей на структуру и прошедшей через нее волн. Отсюда удается найти действительную часть эффективного показателя преломления:

$$\operatorname{Re} n_{eff} = \frac{\Delta\phi\lambda}{2\pi L}, \quad (2.61)$$

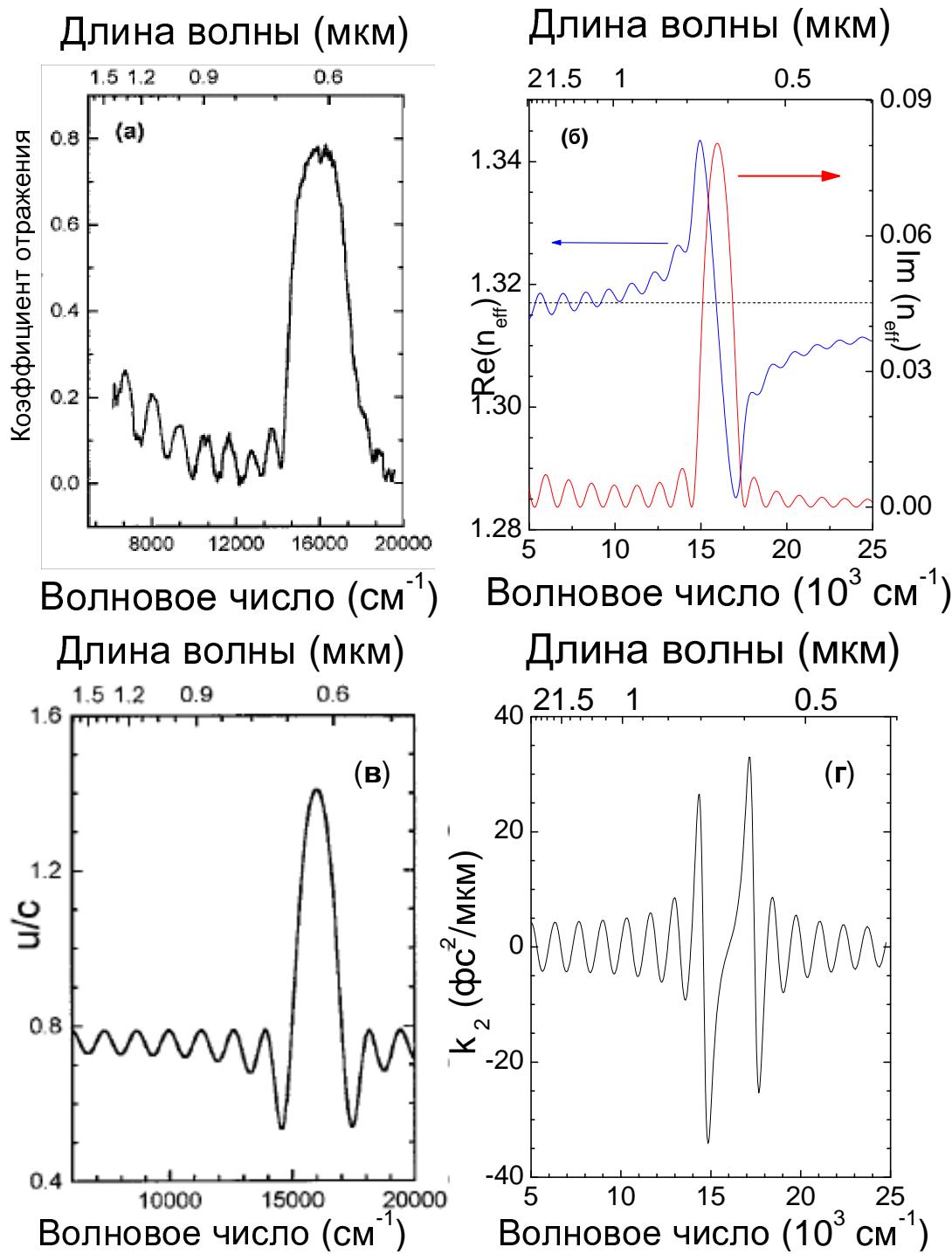


Рис. 2.39. а) Спектры отражения многослойной структуры на основе ПК, б) спектры действительной и мнимой частей эффективного показателя преломления для такой структуры; штриховая линия соответствует показателю преломления ламинарной структуры (формула (2.6)), в) величина $u = \partial\omega/\partial K$, нормированная на скорость света, г) величина k_2 в одномерном фотонном кристалле на основе пористого кремния [122].

где L – толщина образца, и его мнимую часть:

$$\operatorname{Im} n_{eff} = -\frac{\lambda}{2\pi L} \ln |t| , \quad (2.62)$$

Зависимости эффективного показателя преломления от длины волны представлены на рис. 2.39,б. Отметим, что с увеличением длины волны n_{eff} стремится к показателю преломления ламинарной структуры (формула (2.6)).

Возможность управления дисперсией многослойной структуры предоставляет нам большую свободу для управления параметрами ультракоротких лазерных импульсов. В частности, если длина волны лазерного излучения находится вблизи края фотонной запрещенной зоны, можно достичь низкого значения групповой скорости лазерного импульса, что приведет к усилению локального поля (рис. 2.39, в) и, следовательно, к повышению эффективности многих нелинейно-оптических процессов. Также были рассчитаны величины для таких структур. Спектр k_2 приведен на рис. 2.39,г. Полученные высокие значения k_2 означают, что управление фазой и компрессия короткого светового импульса могут осуществляться на сравнительно небольшом расстоянии, что позволяет создать на основе ПК компактные оптические компрессоры и иные устройства для фазово-модулированных импульсов.

2.3.1.3. Одномерные фотонно-кристаллические структуры на основе окисленного пористого кремния

Упомянутые выше ограничения на применение ПК (непрозрачность в видимом диапазоне и медленное окисление на воздухе) очевидным образом распространяются и на изготовленные из него многослойные структуры. Выходом, как и для плёнок ПК, может быть окисление таких структур [123]. Спектры пропускания исходной структуры, изготовленной из чередующихся слоёв ПК разной пористости, и структуры, полученной из неё в результате прогрева в печи с температурой 950°C в течение 2 ч, представлены на рис. 2.40. Поскольку показатели преломления ОПК меньше, чем

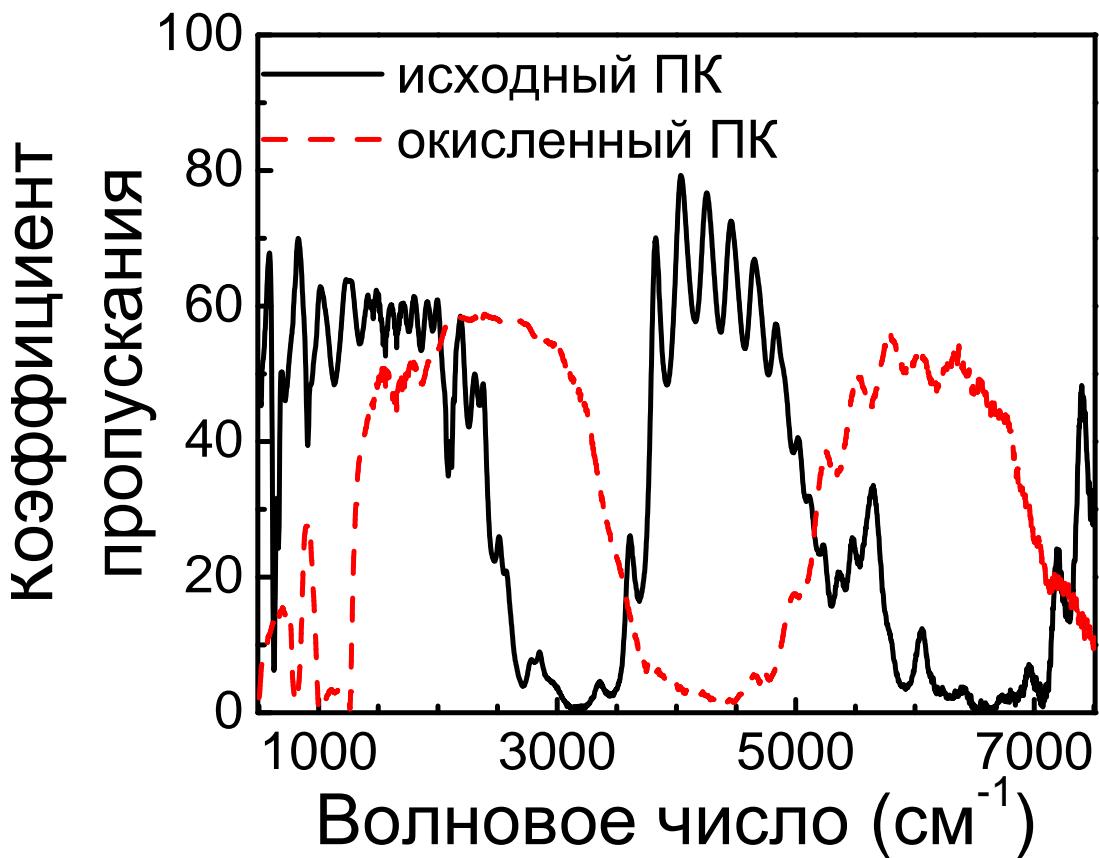


Рис. 2.40. Спектры пропускания исходной многослойной структуры из ПК и структуры, полученной в результате её окисления.

показатели преломления ПК, положение ФЗЗ смещается в синюю сторону ($\text{с } 3000 \text{ см}^{-1}$ до 4500 см^{-1}). Качество структуры при этом не испытывает заметного ухудшения: пропускание в ФЗЗ остаётся предельно низким, в спектре сохраняются резонансы пропускания вне ФЗЗ.

2.3.2. Двумерные фотонно-кристаллические структуры на основе пористого оксида алюминия

Как отмечалось ранее (см. п. 1.1.4.), технология изготовления ПОА позволяет менять размеры пор и расстояние между ними в широких пределах от десятков до сотен нанометров. При этом существенно меняются и оптические свойства таких структур. Слои ПОА, период структуры которых приближается к длинам волн видимого диапазона, проявляют фотонно-кристаллические свойства.

Исследование фотонно-кристаллические свойств ПОА рассмотрим на примере образца с периодом структуры 500 нм. На рис. 2.41 представлены спектры пропускания данного образца, измеренные при различных углах падения излучения θ и нормированные на спектр пропускания при нормальном падении. При углах падения 40° и более наблюдается резкое уменьшение коэффициента пропускания в области 500-700 нм, что может быть хорошо объяснено наличием фотонной запрещенной зоны в ПОА. Согласно данным структурных исследований поры в слое ПОА ориентированы перпендикулярно к его поверхности. Таким образом, вдоль нормали к поверхности слой ПОА не обладает периодичностью, тогда как в любых других направлениях на мезоскопических масштабах показатель преломления изменяется периодически. Соответственно при нормальном падении зондирующего излучения на пленку ПОА ФЗЗ отсутствует. При повороте пленки ПОА вокруг оси, лежащей в ее плоскости, в спектре пропускания возникает ФЗЗ, смещающаяся в область больших длин волн с ростом угла падения. Отметим, что запрещенная зона возникает для длин волн, сопоставимых с периодом изменения показателя преломления. С ростом угла падения изменения коэффициента пропускания в указанной спектральной области становятся более заметными, что, очевидно, связано с уменьшением параллельной порам компоненты волнового вектора используемого *s*-поляризованного света.

Действительно, разность хода между интерферирующими на структуре ПОА световыми волнами нарастает при увеличении угла падения и достигает своего максимума при распространении излучения перпендикулярно порам. Это приводит к сдвигу положения ФЗЗ, прямо связанной с разностью хода, в область больших длин волн. Заметим, что в одномерных структурах с ростом угла падения (отсчитываемого от нормали к слоям) происходит уменьшение оптической разности хода между интерферирующими лучами, что приводит к коротковолновому сдвигу ФЗЗ.

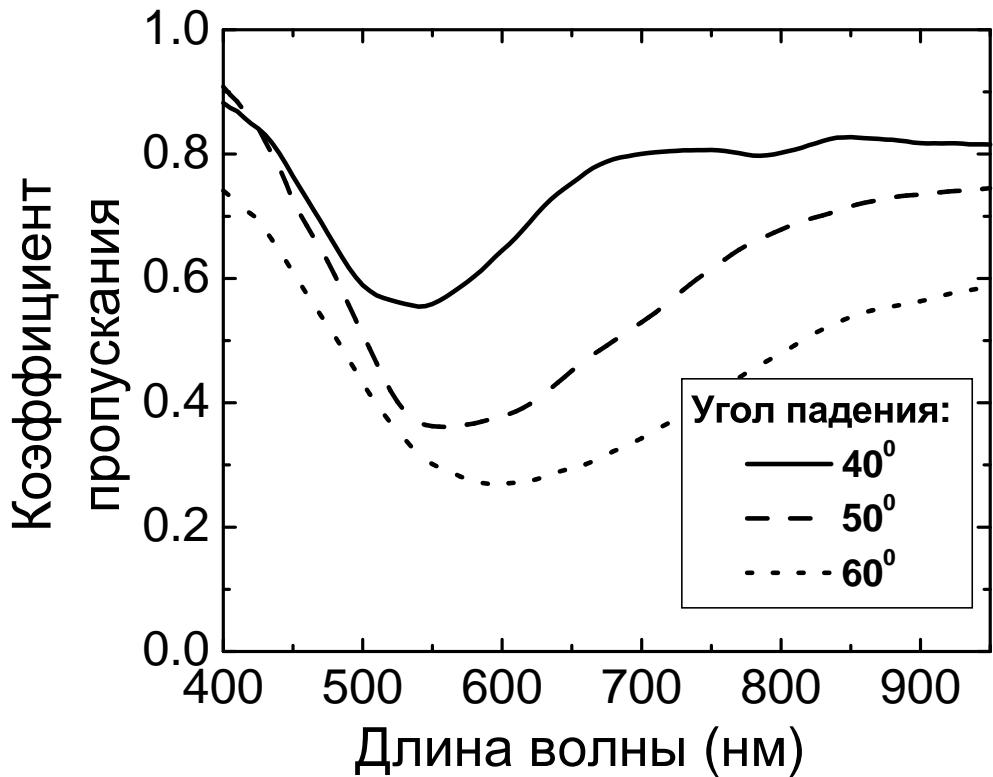


Рис. 2.41. Спектры пропускания для образца ПОА при различных углах падения зондирующего излучения, нормированные на спектр пропускания при нормальном падении. [119]

2.4. Неупорядоченные оптически неоднородные системы на основе пористых полупроводников

2.4.1. Эффекты локализации света при его рассеянии

Рассеяние света – это статистический процесс, а котором как амплитуда, так и фаза падающей волны подвержены случайным изменениям. Для ансамбля рассеивателей важную роль играет такой параметр, как средняя длина свободного пробега l – среднее расстояние, которое фотон проходит между последовательными актами рассеяния. В том случае, когда акты рассеяния на каждом из рассеивателей происходит независимо друг от друга, т.е. когда плотность рассеивателей ρ достаточно низка, средняя длина свободного пробега будет связана с ней и с сечением рассеяния σ соотношением:

$$l = \frac{1}{\rho\sigma} . \quad (2.63)$$

Для рэлеевского рассеяния на сферах диаметра a , фактор заполнения для которых равен f , длина свободного пробега составляет [124]:

$$l = \frac{9}{2f} \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^4 \frac{1}{a^3} \frac{1}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2} \quad (2.64)$$

При достаточно большом числе случайных рассеивателей оправдан подход, в рамках которого рассматривается перенос энергии в рассеивающей среде. В этой модели пренебрегают интерференцией рассеянных волн. Тогда плотность энергии рассеянных волн U подчиняется диффузионному уравнению [124]:

$$\frac{\partial U}{\partial t} - D \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = I_0 \delta(z - z_d) - \frac{1}{\tau} U. \quad (2.65)$$

В данном уравнении учитывается тот факт, что плоская волна, падающая на среду при прохождении расстояния $z_d \sim l$ становится практически полностью рассеянной. Поэтому в уравнении плоская волна заменена диффузным источником света с интенсивностью I_0 расположенным на глубине z_d внутри образца. Данное уравнение также учитывает поглощение (τ – время поглощения). Условием применимости уравнения (2.65) является выполнение неравенства $\lambda/l \ll 1$. С увеличением числа рассеивателей ($\lambda/l < 1$) происходит замедление диффузии; в этом случае можно говорить о слабой локализации света. Наконец, когда $\lambda/l \sim 1$ диффузия света останавливается, свет рассеивается назад. В этом случае говорят об андерсоновской локализации света.

В электронных системах транспортные свойства и влияние на них разупорядоченности кристаллической решетки хорошо изучены. Эффект локализации носителей был теоретически предсказан Андерсоном в 1958 г. [125, 126] и экспериментально обнаружен в аморфных полупроводниках и плёнках металлов [127]. Поскольку в основе эффекта локализации лежит интерференция, то он имеет место для всех волновых процессов, включая распространение света [128–130]. Критерием перехода от диффузного распространения к локализации является выполнение условия:

$$kl \lesssim 1 \quad - \quad (2.66)$$

критерий Иоффе - Регеля, введённый ими при рассмотрении движения электронов в сильнолегированных полупроводниках [131]. Очевидно, что это условие выполняется при наличии сильного рассеяния, т.е. при большом контрасте диэлектрических проницаемостей, который реализуется, например, в случае пористых полупроводников [132].

2.4.2. Рассеяние света в пористом фосфиде галлия

Фосфид галлия отличается высокой величиной показателя преломления (3.1 на длине волны 1200 нм, 3.46 на длине волны 600 нм [133]), прозрачностью в видимом диапазоне (для волн длиннее 550 нм, что определяется величиной энергии его непрямого перехода 2.24 эВ), одной из самых высоких величин дипольной квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)}$ для неорганических соединений 0,2 нм²/В [134]. Как уже отмечалось (см. п. 1.1.3.), поры и нанокристаллы в ПФГ имеют размер в сотни нанометров. Всё это, вместе взятое, делает ПФГ одним из самых привлекательных материалов для изучения процессов рассеяния и локализации света.

2.4.2.1. Спектры рассеяния света в пористом фосфиде галлия

Образцы ПФГ обладали значительным рассеянием в видимом диапазоне, что подтверждается спектрами рассеяния, которые представлены на рис. 2.42. Обнаруженная зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны имеет вид $I(\lambda) \sim \lambda^{-\alpha}$, где $\alpha = 2.5$ и 2.8 для различных образцов . Для длин волн меньше 550 нм наблюдаются отклонения от указанных зависимостей, связанные с поглощением в GaP. Полученные зависимости $I(\lambda)$ указывают на нерелеевский характер рассеяния.

2.4.2.2. Динамика рассеяния света в пористом фосфиде галлия

Динамика рассеяния света в слоях ПФГ была исследована с использованием схемы оптического гетеродинирования на базе сканирующего интерферометра Майкельсона и фемтосекундной лазерной системы на основе

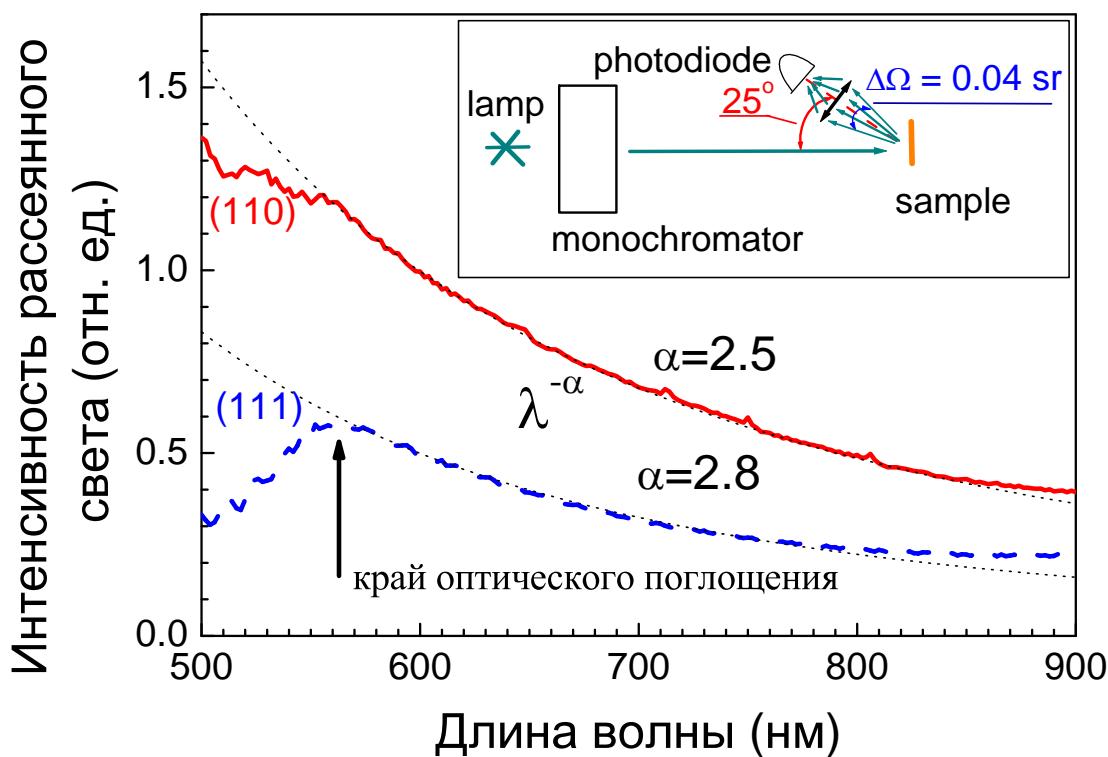


Рис. 2.42. Спектры рассеяния образцов ПФГ. На врезке показана схема эксперимента по регистрации рассеяния [117].

криSTALLA Cr:форстерита (длина волны 1250 нм, длительность импульса 60 фс, частота следования импульсов 100 МГц).

Метод оптического гетеродинирования

Этот метод позволяет обнаружить отклонения от обычного диффузионного транспорта фотонов и количественно разделить упругое рассеяние и процессы поглощения. В основе метода оптического гетеродинирования лежат те же принципы, что и в Фурье-спектроскопии, когда с помощью сканирующего интерферометра Майкельсона получают автокорреляционную функцию излучения и, преобразуя ее по Фурье, находят спектр излучения. Схема оптического гетеродинного измерителя приведена на рис. 2.43 [135].

Интерферометр Майкельсона содержал подвижное зеркало, скорость v которого достигала 10 см/с, а амплитуда колебаний составляла 2 мм. Фотоприемник детектирует усредненную по времени (определенным временем отклика фотоприемника) интенсивность результирующей световой волны:

$$I(t) = I_{ref} + I_{probe} + C(\tau) + C^*(\tau), \quad (2.67)$$

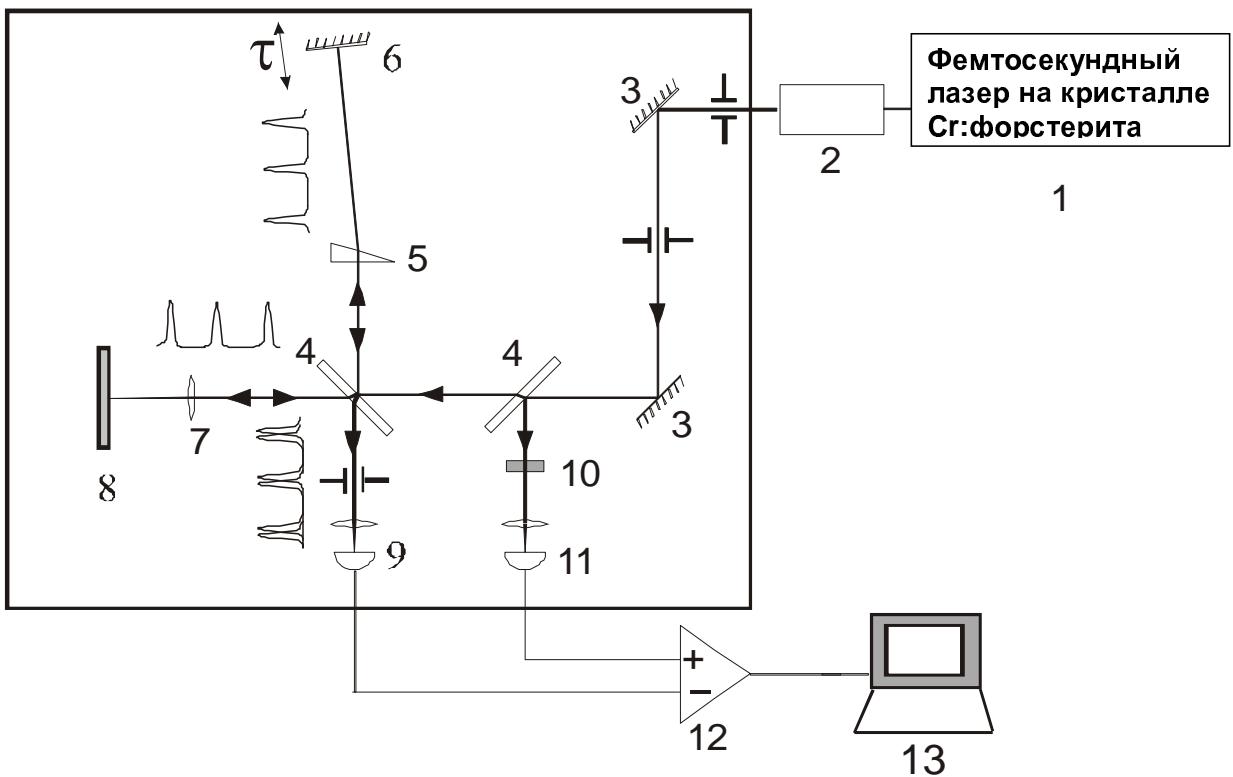


Рис. 2.43. Схема оптического гетеродинирования (1. фемтосекундный хромфорстеритовый лазер; 2. телескоп; 3. зеркала; 4. делительные пластинки; 5. призма; 6. подвижное опорное зеркало; 7. линза ($f = 6$ см); 8. пористый объект; 9,11. фотоприемники; 10. поляризатор; 12. дифференциальный усилитель; 13. компьютер) [135].

где I_{ref} и I_{probe} соответствуют интенсивностям для опорной волны и волны, отраженной от образца, и описывают постоянный во времени вклад в гетеродинный сигнал. Последние два слагаемых, $C(\tau)$ и $C^*(\tau)$ по сути, являются кросскорреляционными функциями для волн, распространяющихся в разных плечах интерферометра, τ - время задержки, определяемое положением подвижного зеркала в интерферометре.

Определение параметров рассеяния света в ПФГ

Результаты измерения кросскорреляционной функции $C(\tau)$ для образцов разной пористости показаны на рис. 2.44. Сигнал $C(\tau)$ содержит высокочастотную „набивку“ (см. врезку на рис. 2.44). Частота этих осцилляций определяется скоростью движения зеркала и равна $\nu = 2v/\lambda \approx 200$ кГц. С другой стороны, интервал между двумя максимумами осцилляциях соответствует длительности одного оптического цикла (4,1 фс для длины волны 1250 нм), что задаёт масштаб для пересчёта от времён, на которых

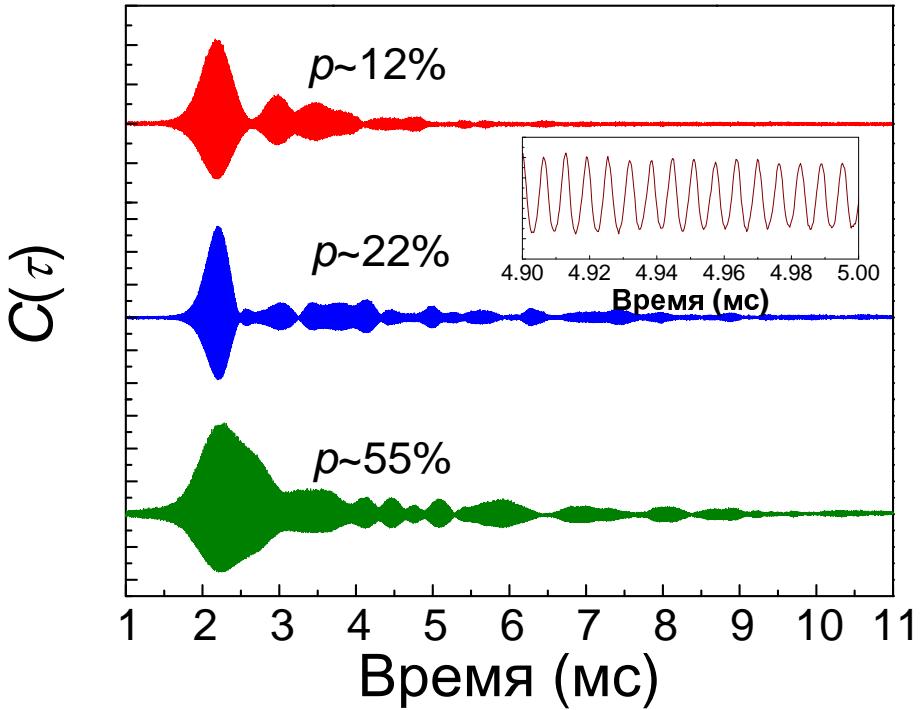


Рис. 2.44. Наблюдаемые сигналы $I(t)$ (см. формулу 2.67) для образцов разной пористости. На врезке показана высокочастотная „набивка“ $I(t)$ на частоте $\nu = 2v/\lambda$

осуществляется регистрация сигнала, к временам задержки рассеянного светового импульса.

Как видно из рис. 2.44, функция $C(\tau)$ не равна нулю на протяжении достаточно продолжительного интервала времени, намного превышающего длительность лазерного импульса (50 фс). С ростом пористости увеличивается время корреляции между пробным и рассеянным импульсами, на котором кросскорреляционная функция отлична от нуля.

Выделив с помощью преобразования Фурье сигнал на частоте ν , построим зависимость его мощности P от времени задержки (рис. 2.45). Для образца 12%-ной пористости хорошо видны пики, соответствующие отражению от задней границы раздела пористый / кристаллический GaP; для образцов большей пористости, обладающих большим рассеянием, таких пиков нет. Частые пики малой амплитуды в зависимости $P(t)$ соответствуют спеклам.

При измерении зависимости гетеродинного сигнала от временной задержки при регистрации сигнала обратного рассеяния от сильно рассеивающей среды, в сигнале присутствуют три участка [136]: а) интенсивный

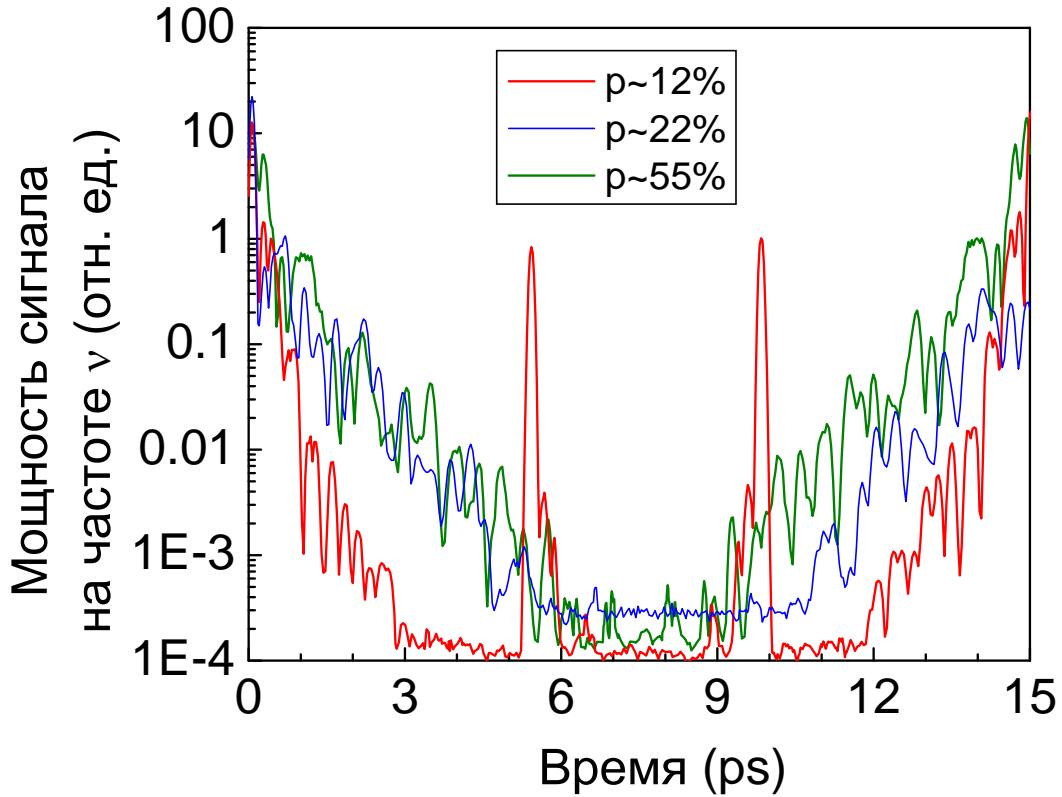


Рис. 2.45. Зависимость мощности сигнала на частоте $\nu = 2v/\lambda$ от времени для образцов ПФГ разной пористости.

передний фронт, вызванный рассеянием от границы среды (длина участка порядка длительности зондирующего фемтосекундного импульса); б) короткий, быстро спадающий отрезок, являющийся переходным от режима однократного рассеяния к многократному; в) длинный „хвост“ с экспоненциальным спадом, обусловленный многократным рассеянием в среде. Наклон экспоненциального спада измеряемого сигнала определяется временем жизни фотона внутри объема образца. В диффузационном приближении для среды без поглощения, экспоненциальный спад будет определяться как [136]:

$$P(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) = \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2}Dt\right), \quad (2.68)$$

где L – толщина образца, D – коэффициент диффузии для фотонов. Найденные величины D позволяют нам оценить среднюю длину свободного пробега фотонов l [132]:

$$l = \frac{3D}{v} \approx \frac{3Dn_{eff}}{c}. \quad (2.69)$$

Таблица 2.1. Величины пористости и свойства образцов ПФГ, использованных в экспериментах по оптическому гетеродинированию.

№	Пористость	Толщина	Эффективный показатель преломления	Коэффициент диффузии	Время жизни фотона	Длина свободного пробега	kl
1	12 %	28 мкм	3.11	139 мкм/пс	5,6 пс	4.3 мкм	67.2
2	22 %	28 мкм	2.87	111 мкм/пс	7,0 пс	3.1 мкм	44.7
3	55 %	16 мкм	2.08	31 мкм/пс	8,2 пс	0.6 мкм	6.3

Здесь для оценки скорости передачи энергии v мы использовали фазовую скорость c/n_{eff} , где n_{eff} – эффективный показатель преломления, вычисленный в приближении эффективной среды, а c – скорость света.

Определённые величины коэффициента диффузии, длины свободного пробега и времени жизни фотона в пористом слое для образцов ПФГ разной пористости приведены в таблице 2.1. Как видно из нее, рост пористости приводит к падению длины свободного пробега фотонов и увеличению времени жизни фотона в пористом слое. Отметим, что время жизни фотона в пористом слое зависит от толщины этого слоя, тогда как длина свободного пробега определяется лишь рассеивающими свойствами слоя. Вместе с тем, несмотря на уменьшение величины kl с увеличением пористости, режим сильной локализации очевидно не достигается.

2.5. Усиление эффективности комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых структурах

Двулучепреломление ЩКС, как и их фотонно-кристаллические свойства, обусловлены эффектами локальных электрических полей, которые проявляются при распространении света в такой неоднородной структуре. При этом еще более заметного влияния локальных электрических по-

лей можно ожидать для ШКС, например, при комбинационном рассеянии (КР) света, эффективность которого пропорциональна четвёртой степени фактора локального поля [137, 138]. Особый интерес в исследовании комбинационного рассеяния в кремниевых структурах представляется в свете появившихся в последнее время работ по созданию рамановского лазера на кремнии [139].

Комбинационное рассеяние света измерялось на Фурье-спектрометре Bruker IFS-66 с приставкой комбинационного рассеяния света FRA-106 FT при возбуждении излучением Nd:YAG лазера с длиной волны 1,06 мкм, а также на спектрометре Renishaw 1000 Micro-Raman System при возбуждении светом Не-Не и Ar⁺-лазеров с длинами волн 0,633 и 0,514 мкм соответственно. Спектральное разрешение при этом составляло 2 см⁻¹. Использовалась геометрия обратного рассеяния света при нормальном падении на слой ШКС. Диаметр пятна на поверхности образца составлял около 0,1 и 0,02 мм при измерениях на спектрометрах Bruker IFS-66 и Renishaw соответственно, при этом мощность излучения накачки была в пределах 10-100 мВт. Отсутствие существенного нагрева образцов контролировалось по неизменности отношения стоксовой и антистоксовой компонент при изменении интенсивности возбуждения. Поляризация падающего света была либо циркулярной, либо линейной. Поляризационные зависимости снимались при неподвижном образце, при этом вращалась плоскость поляризации линейно поляризованного падающего излучения относительно кристаллографического направления [001] в плоскости подложки и измерялась полная интенсивность рамановского рассеяния. Все исследования проводились при комнатной температуре.

Эксперименты показали, что при возбуждении циркулярно поляризованным излучением с длинами волн 0,633 и 0,514 мкм сигналы как стоксовой, так и антистоксовой компонент рамановского рассеяния света были близки к таковым для подложки c-Si. Некоторое отличие удалось обнаружить для поляризационных зависимостей интенсивности сигнала сток-

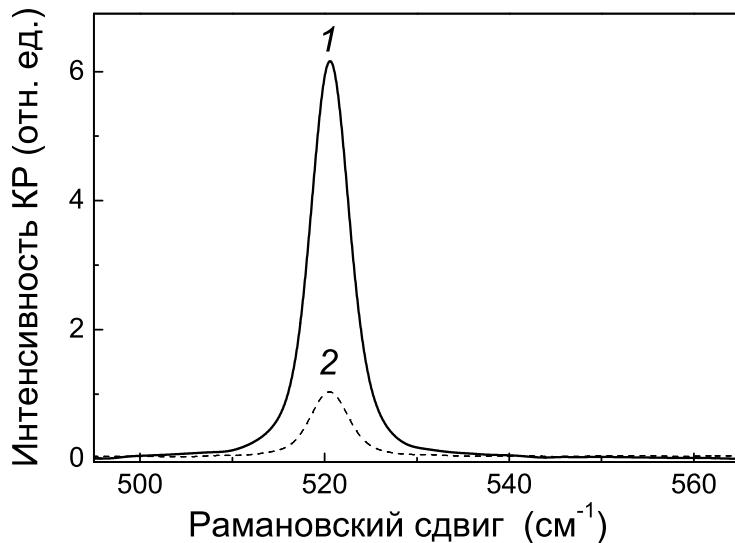


Рис. 2.46. Спектры стоксовой компоненты рамановского рассеяния света в образце ШКС (1) и для кристаллического кремния (2) при возбуждении циркулярно-поляризованным светом с длиной волны 1,06 мкм.

совой компоненты, которые хотя и повторяли зависимости для кристаллической подложки, но характеризовались ростом на 10-15% изотропной составляющей сигнала. Последний факт можно связать с влиянием микронеоднородностей в исследуемых ШКС. При использовании возбуждающего излучения с длиной волны 1,06 мкм был обнаружен резкий рост интенсивности стоксовой компоненты рассеяния по сравнению с сигналом от подложки. При этом спектр имел максимум на частоте $\nu = 520,5 \text{ см}^{-1}$ и по форме практически не отличался от известного для c-Si, как показано на рис. 2.46.

Было установлено, что отношение интенсивностей стоксовой (I_S) и антистоксовой (I_A) компонент комбинационного рассеяния при увеличении длины волны возбуждающего света с 0,633 мкм до 1,06 мкм возрастает примерно в 6 раз для ШКС, в то время как для подложки c-Si данный рост составил около 3. (рис. 2.47). Отметим, что как для ШКС, так и для подложки c-Si, при возбуждении светом с длинами волн 0,633 и 0,514 мкм величина $I_S/I_A \approx 12$, что хорошо согласуется с известной формулой

$$I_S/I_A = \exp\left(\frac{\hbar\omega_s}{kT}\right) \quad (2.70)$$

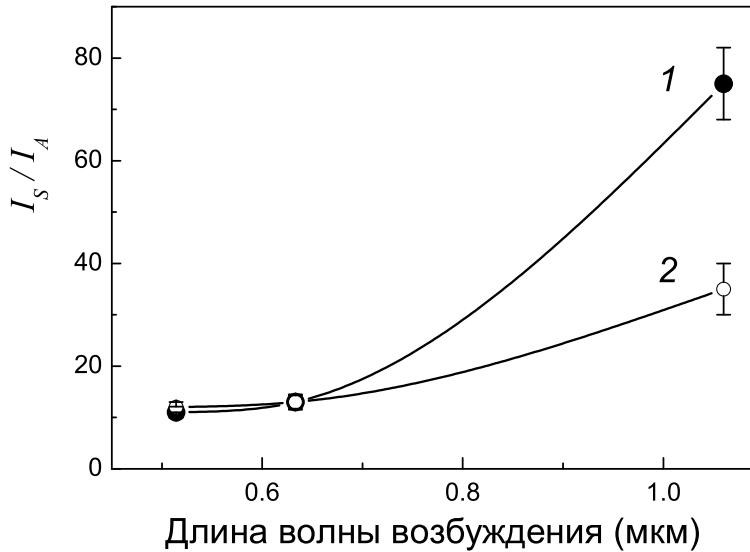


Рис. 2.47. Зависимости отношения интенсивностей стоковой и антистоковой компонент рамановского рассеяния от длины волны возбуждающего света для ШКС (1) и подложки c-Si (2).

для энергии фона $\hbar\omega_s = 64$ мэВ и тепловой энергии при комнатной температуре $kT = 26$ мэВ.

Для c-Si рост отношения I_S/I_A можно легко объяснить, если учесть различие коэффициентов поглощения стоковой и антистоковой компонент рассеянного излучения для света с длиной волны 1,06 мкм. Действительно, частота стоковой компоненты рассеяния лежит ниже края межзонного поглощения c-Si и поэтому данная компонента практически не поглощается в подложке (коэффициент поглощения $\alpha_S < 0,1 \text{ см}^{-1}$ [140]). В то же время, антистоковая компонента попадает в область поглощения c-Si, что приводит к уменьшению толщины слоя подложки, дающего вклад в сигнал антистоковой компоненты.

Значительный рост отношения I_S/I_A , наблюдаемый в случае ШКС при возбуждении светом с длиной волны 1,06 мкм, сложно объяснить различием в эффективностях поглощения различных компонент рамановского рассеяния. Действительно, поскольку поглощение света происходит в кремниевых стенках глубиной 30 мкм, то с учетом глубины щелевого слоя и коэффициента поглощения для антистоковой компоненты ($\alpha_A \approx 2 \text{ см}^{-1}$ [140]), возможное уменьшение интенсивности последней не превышает 0,5%, что

никак не может объяснить многократный рост отношения I_S/I_A . Фиксируемое абсолютное и относительное усиление интенсивности стоксовой компоненты рассеяния в ЩКС при возбуждении светом с длиной волны 1,06 мкм может быть вызвано эффектами локализации света в кремниевых стенках. Действительно, последние играют роль плоских волноводов для падающего излучения, что приводит к увеличению эффективного объёма его взаимодействия с веществом. Поскольку поглощение стоксовой компоненты рассеяния незначительно, то она может генерироваться во всем эффективном объёме при распространении света в волноводном режиме.

В случае распространения света в ЩКС в волноводном режиме вдоль кремниевых стенок и возбуждающее излучение, и стоксова компонента рассеяния испытывают многократное отражение. Это, очевидно, может привести к потере поляризационных характеристик рамановского рассеяния. Данный вывод подтверждается результатами эксперимента по измерению поляризационных характеристик рамановского рассеяния в исследуемых структурах. Как видно из рис. 2.48, в отличие от подложки c-Si, для которой имеет место определенная поляризационная зависимость интенсивности рассеяния (кривая 3), для ЩКС происходит практически полная изотропизация такой зависимости (кривые 1 и 2). Усиление рамановского рассеяния было наибольшим для образцов с $d = 7$ мкм. Это можно объяснить несколько большей толщиной кремниевых стенок и, стало быть, лучшей локализацией волноводной моды в такой структуре.

Таким образом, полученные результаты указывают на возможность значительного роста интенсивности стоксовой компоненты комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых структурах при условии реализации в последних условий для частичной локализации света.

2.6. Выводы к главе 2

В результате детального анализа оптических свойств пористых полупроводников и диэлектриков показано, что упорядоченная структура пор

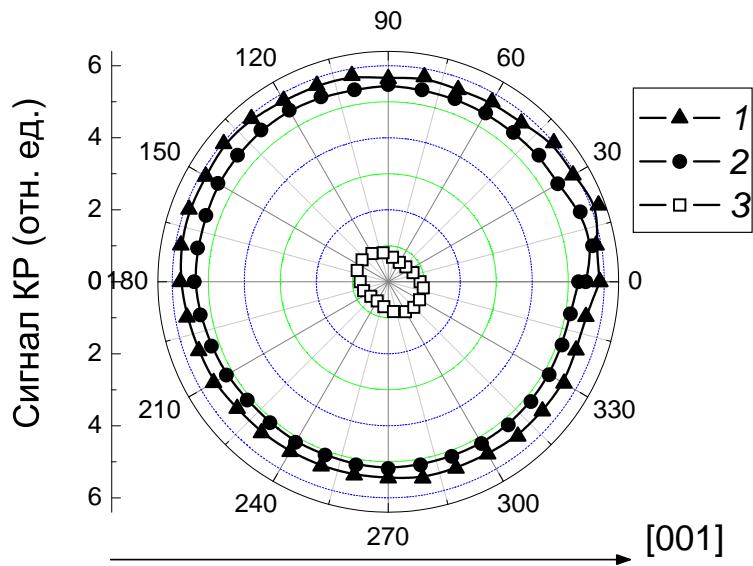


Рис. 2.48. Поляризационные зависимости интенсивности стоковой компоненты рамановского рассеяния для образцов ШКС с периодом 7 мкм (1) и 4 мкм (2), а также для подложки c-Si (3) при возбуждении светом с длиной волны 1,06 мкм. Стрелкой показано кристаллографическое направление [001] в подложке c-Si

приводит к возникновению в них двулучепреломления формы. В тех случаях, когда размер пор и нанокристаллов мал по сравнению с длиной волны, двулучепреломления формы удается описать в рамках приближения эффективной среды. В то же время для неоднородных фотонных систем, у которых характерные размеры сравнимы с длиной волны, принципиальную роль начинают играть процессы рассеяния и локализации света.

В результате проведенных расчетов и экспериментальных исследований получены следующие основные результаты:

1. Установлено, что анизотропное травление полупроводников обусловливает возникновение в них оптической анизотропии, параметры которой однозначно определяются структурой и формой пор и остающихся после травления нанокластеров (нанокристаллов).
2. Анализ оптической анизотропии пористых полупроводников позволяет описать данный эффект в рамках моделей эффективной среды. Были разработаны модели, в которых анизотропия связана с формой компонентов на-

нокомпозитной среды. Вместе с тем указаны границы применимости этих моделей.

3. Показано, что пористые полупроводники успешно позволяют формировать фотонно-кристаллические системы на своей основе. Определены дисперсионные свойства таких систем.

4. Для неупорядоченных неоднородных систем определена длина свободного пробега фотона. Показано, что эта величина уменьшается с увеличением пористости, что указывает на усиление рассеяния света.

3. ФАЗОВОЕ СОГЛАСОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕНЕРАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ ГАРМОНИК В ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ С ДВУЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕМ ФОРМЫ

Эффективность нелинейно-оптических процессов, таких как генерация гармоник, определяется величиной нелинейной восприимчивости и фазовым согласованием (фазовым синхронизмом), т.е. возможностью для генерируемой в этом процессе волны и волны нелинейной поляризации распространяться с одинаковыми фазовыми скоростями. Настоящая глава посвящена исследованию возможности достижения фазового синхронизма при генерации оптических гармоник в пористых средах.

Условие фазового согласования часто записывается в виде [118]:

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}_p - \mathbf{k} = \sum_1^n \mathbf{k}_i - \mathbf{k} = 0, \quad (3.1)$$

где \mathbf{k} – волновой вектор для волны, генерируемой в нелинейно-оптическом процессе, \mathbf{k}_i – волновой вектор для волны, входящей в нелинейную среду, $\mathbf{k}_p = \sum_1^n \mathbf{k}_i$ – волновой вектор для волны нелинейной поляризации, $\Delta\mathbf{k}$ – расстройка волновых векторов.

Как правило, фазовое согласование в твердых телах осуществляют, используя двулучепреломляющие кристаллы¹ [141, 142]. Пористые полупроводники, обладающие двулучепреломлением формы, представляются весь-

¹Фазовое согласование нелинейно-оптических процессов также возможно в фотонных кристаллах, в частности в многослойных средах. Результаты таких экспериментов будут изложены в Гл. 5

ма перспективными кандидатами на роль нелинейно-оптической сред для осуществления фазового согласования. Это обусловливается, прежде всего, возможностью в широких пределах варьировать величины как показателей преломления, так и двулучепреломления, меняя параметры режима травления. Кроме того, весьма полезна также возможность создавать среды, оптическая ось которых лежит в плоскости поверхности. Таким образом, становится возможным осуществлять 90° -ный синхронизм, при котором не происходит сноса луча гармоники по отношению к лучу накачки, что увеличивает эффективность нелинейно-оптических преобразований. Возможность заполнить поры жидкостью или внедрить туда наночастицы полупроводников и металлов открывает большие возможности для создания новых нанокомпозитных сред для нелинейной оптики.

В настоящей главе мы рассмотрим условия фазового согласования для процессов генерации второй и третьей оптической гармоник (ВГ, ТГ) в двулучепреломляющих пленках ПК и ОПК, оптическая ось которых лежит в плоскости падения. Выбор данных материалов позволяет нам не принимать во внимание эффекты локализации света и ограничиться рамками приближения эффективной среды². Мы проведём основанные на модели эффективной среды расчёты длин волн и углов падения излучения, для которых осуществляется фазовое согласование. Результаты расчётов будут сопоставлены с полученными в экспериментах данными о влиянии фазового согласования на эффективность генерации гармоник в объёме указанных пористых сред.

²Границы применимости этого приближения для ПК будут рассмотрены в гл. 4, а влияние фазового согласования и эффектов локализации света на эффективность нелинейно-оптических процессов будет подробно обсуждаться в гл. 5 на примере ПФГ.

3.1. Фазовое согласование процесса генерации второй гармоники в объёме двулучепреломляющего мезопористого кремния

Кристаллический кремний является центросимметричной средой, поэтому генерация ВГ в этом материале является дипольно запрещённым процессом; наблюдаемый в эксперименте отклик на частоте ВГ обусловлен, во-первых, объёмным квадрупольным и, во-вторых, поверхностным дипольным вкладами. Разделение этих двух вкладов является непростой задачей. Кроме того, поскольку с-Si обладает кубической элементарной решёткой, его оптическая анизотропия ничтожна. В мезопористом кремнии также сохраняется центральная симметрия, но в силу анизотропного травления, возникает двулучепреломление. Как следует из п. 2.2.2.1., двулучепреломление в ПК достаточно велико, чтобы стало возможным за его счёт компенсировать дисперсию показателей преломления и осуществить синхронный процесс генерации ВГ. Этот факт открывает новые возможности для достижения фазового согласования процесса генерации ВГ. В настоящем разделе, не останавливаясь детально на анализе тензора квадратичной восприимчивости ПК, рассмотрим, как изменения условий фазового согласования влияют на эффективность процесса генерации ВГ.

3.1.1. Условия фазового согласования

Хорошо известно, что генерации ВГ в отрицательном двулучепреломляющем кристалле существуют два типа фазового согласования : в I типе (*oo-e*) участвуют две обыкновенные волны основной частоты, а волна ВГ является необыкновенной, во II типе (*oe-e*) волна основной частоты имеет обыкновенную и необыкновенную составляющие, а волна ВГ также является необыкновенной (рис. 3.1).

Для всех остальных типов взаимодействий (*oo-o*, *ee-e*, *oe-o*, *ee-o*) из-за нор-

мальной дисперсии материала невозможно осуществить фазовое согласование процесса генерации ВГ. Расстройка волновых векторов для I и II типа коллинеарной синхронной генерации ВГ в отрицательном кристалле (*oo-e* и *oe-e*) оказывается равна соответственно:

$$\Delta k = 2k_1^o - k_2^e = \frac{4\pi}{\lambda} (n_o(\omega) - n_e(2\omega)) , \quad (3.2)$$

$$\Delta k = k_1^o + k_1^e - k_2^e = \frac{2\pi}{\lambda} (n_o(\omega) + n_e(\omega) - 2n_e(2\omega)) . \quad (3.3)$$

Здесь индексы 1 и 2 соответствуют основной частоте и ВГ, а индексы *o* и *e* – обыкновенной и необыкновенной волнам. Интенсивность ВГ равна [118]:

$$I_{SH} = \frac{512\pi^5}{cn_1^2 n_2 \lambda^2} |\mathbf{e}_2 \cdot \hat{\chi}^{(2)} : \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1|^2 L^2 \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k L}{2} \right) I^2 , \quad (3.4)$$

где *I* – интенсивность излучения основной частоты, λ – его длина волны, n_1 – показатель преломления на основной частоте, n_2 – показатель прелом-

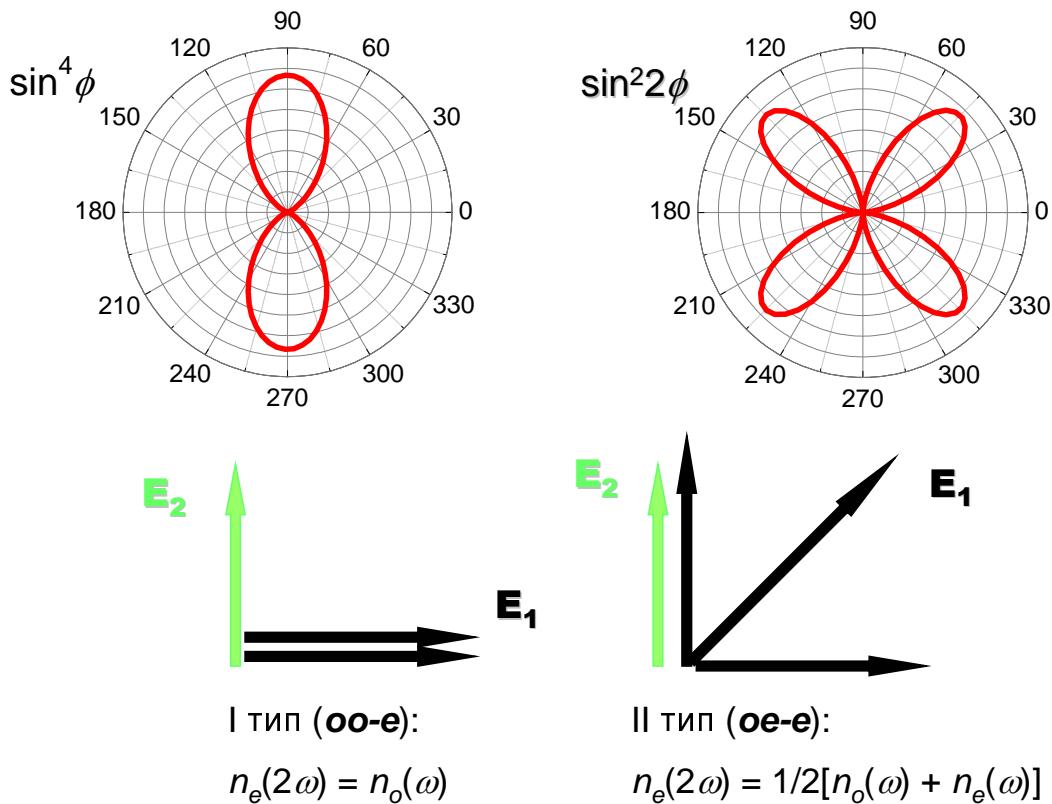


Рис. 3.1. Два типа фазового синхронизма при генерации ВГ: поляризационные зависимости интенсивности ВГ и схемы расположения векторов поляризации основной частоты и ВГ для I (*oo-e*, слева) и II (*oe-e*, справа) типов фазового синхронизма.

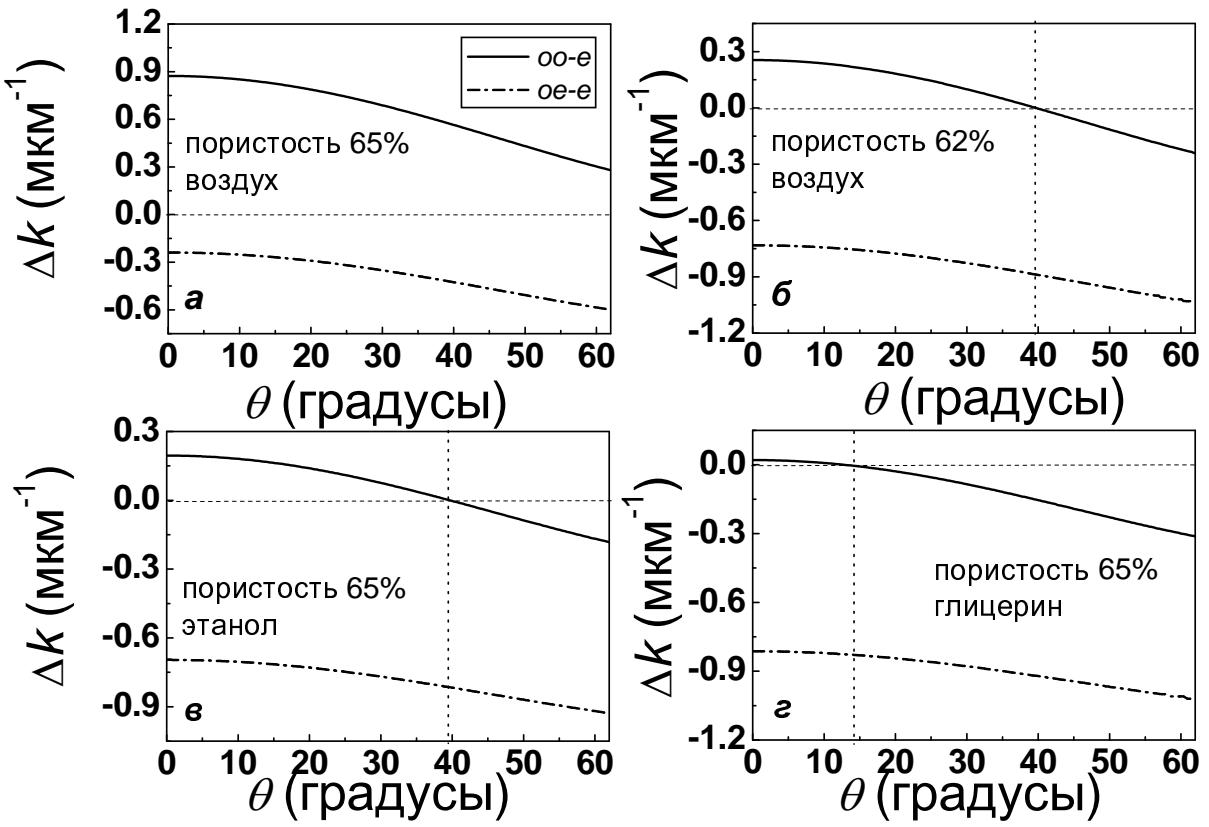


Рис. 3.2. Зависимости расстройки волновых векторов Δk от угла падения излучения на образец для процесса генерации ВГ в объёме пленок ПК с сильным двулучепреломлением формы для двух типов фазового согласования: *oo-e* (сплошная линия) и *oe-e* (штриховая линия) для ПК с пористостями 65 % (а, в, г) и 62% (б). Поры полностью заполнены воздухом (а, б), этианолом (в) и глицерином (г). Длина волны основной частоты – 1,064 мкм, ВГ – 0,532 мкм [121].

ления на частоте ВГ, L – длина взаимодействия, c – скорость света, $\hat{\chi}^{(2)}$ – тензор квадратичной нелинейной восприимчивости, \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 – единичные вектора поляризации излучения на основной частоте и частоте ВГ. При вращении поляризации излучения основной частоты зависимости интенсивности ВГ от угла ϕ между поляризацией накачки и перпендикулярной к поверхности плоскости, содержащей оптическую ось, для I и II типа взаимодействий будут иметь вид соответственно:

$$I_{SH}(\phi) \propto \sin^4 \phi, \quad (3.5)$$

$$I_{SH}(\phi) \propto \sin^2 2\phi. \quad (3.6)$$

Управлять величиной расстройки волновых векторов и осуществить фазовый синхронизм можно, изменяя угол распространения излучения в двулучепреломляющей среде. Определим условия фазового согласования для

двулучепреломляющей плёнки мезопористого кремния. Плёнка ПК, изготовленная на подложке с ориентацией (110) с удельным сопротивлением 1,5 мОм·см при травлении током с плотностью 50 мА/см², обладает следующими величинами показателей преломления: $n_o(1,064 \text{ мкм}) = 1,81$, $n_e(1,064 \text{ мкм}) = 1,62$, $n_o(0,532 \text{ мкм}) = 1,98$, $n_e(0,532 \text{ мкм}) = 1,73$. Здесь величины показателей преломления в ближнем ИК диапазоне получены из анализа интерференции в спектре пропускания, а в видимом диапазоне рассчитаны на основании обобщенной модели Бруггемана. По этим данным несложно рассчитать величину расстройки волновых векторов для обоих типов коллинеарной синхронной генерации ВГ в отрицательном кристалле (формулы (3.2, 3.3)). Зависимости величины Δk от угла падения излучения на образец θ показаны на рис. 3.2. Так, рис. 3.2а представляет зависимость $\Delta k(\theta)$ для образца пористостью 65% с указанными выше параметрами. Как видно, фазовое согласование не может быть достигнуто ни при каком угле падения излучения на образец. Отметим, что при нормальном падении величина $|\Delta k|$ меньше для *oe-e* взаимодействия, тогда как при больших θ расстройка волновых векторов становится минимальной для *oo-e* взаимодействия. Если образец сформирован при тех же условиях на подложке c-Si с более высоким удельным сопротивлением (3 мОм·см), его пористость немного ниже, а показатели преломления выше, чем у ПК, изготовленного на подложке с удельным сопротивлением 1,5 мОм·см. Зависимость $\Delta k(\theta)$ для него показана на рис. 3.2б. Как видно, фазовый синхронизм достигается при угле падения в 40°; таким образом, слабых изменений пористости оказывается достаточно, чтобы осуществить фазовое согласование генерации ВГ.

Величиной Δn пористой среды можно управлять, заполняя поры диэлектрическими средами. Плёнка ПК, полностью заполненная диэлектрической жидкостью (например глицерином или этанолом) остаётся двулучепреломляющей, хотя её величина двулучепреломления уменьшается. Расчитанные зависимости $\Delta k(\theta)$ для плёнок ПК 65%-ной пористости, поры

которых полностью заполнены этанолом и глицерином, представлены на рис. 3.2в и рис. 3.2г соответственно. Эффективные показатели преломления таких плёнок рассчитаны на основании модели Бруггемана. Заполнение пор этанолом позволяет осуществить фазовое согласование для процесса генерации ВГ при угле падения излучения на образец около 40° . Заполнение пор глицерином ещё сильнее понижает величину двулучепреломления, в результате чего фазовое согласование достигается при меньшем угле падения (13°).

3.1.2. Экспериментальное исследование генерации второй гармоники в объёме пористого кремния

Для регистрации сигнала ВГ использовались пикосекундная лазерная система на основе кристалла Nd:YAG с модуляцией добротности и пассивной синхронизацией мод и каскадом усилителей (длина волны 1,064 мкм, длительность импульса 40 пс, энергия до 3 мДж, длительность 35 пс), а также фемтосекундная система на основе кристалла хром-форстерита (длина волны 1,25 мкм, длительность импульса 60 фс, энергия в импульсе 6 нДж, частота следования импульсов составляет 25 МГц). Генерация ВГ осуществлялась в свободных плёнках ПК в геометрии „на проход“.

3.1.2.1. Зависимость сигнала второй гармоники в пористом кремнии от угла падения излучения

Управлять эффективностью генерации ВГ в двулучепреломляющем ПК можно, в частности, меняя угол падения излучения основной частоты на плёнку ПК. При этом должны существенным образом изменяться как интенсивность генерируемой ВГ, так и её поляризационные свойства.

Зависимости величин сигнала ВГ, генерируемой излучением в плёнке ПК толщиной 18 мкм с пористостью около 75%, от угла падения излучения на образец, полученные для различных геометрий эксперимента, приведены на рис. 3.3.

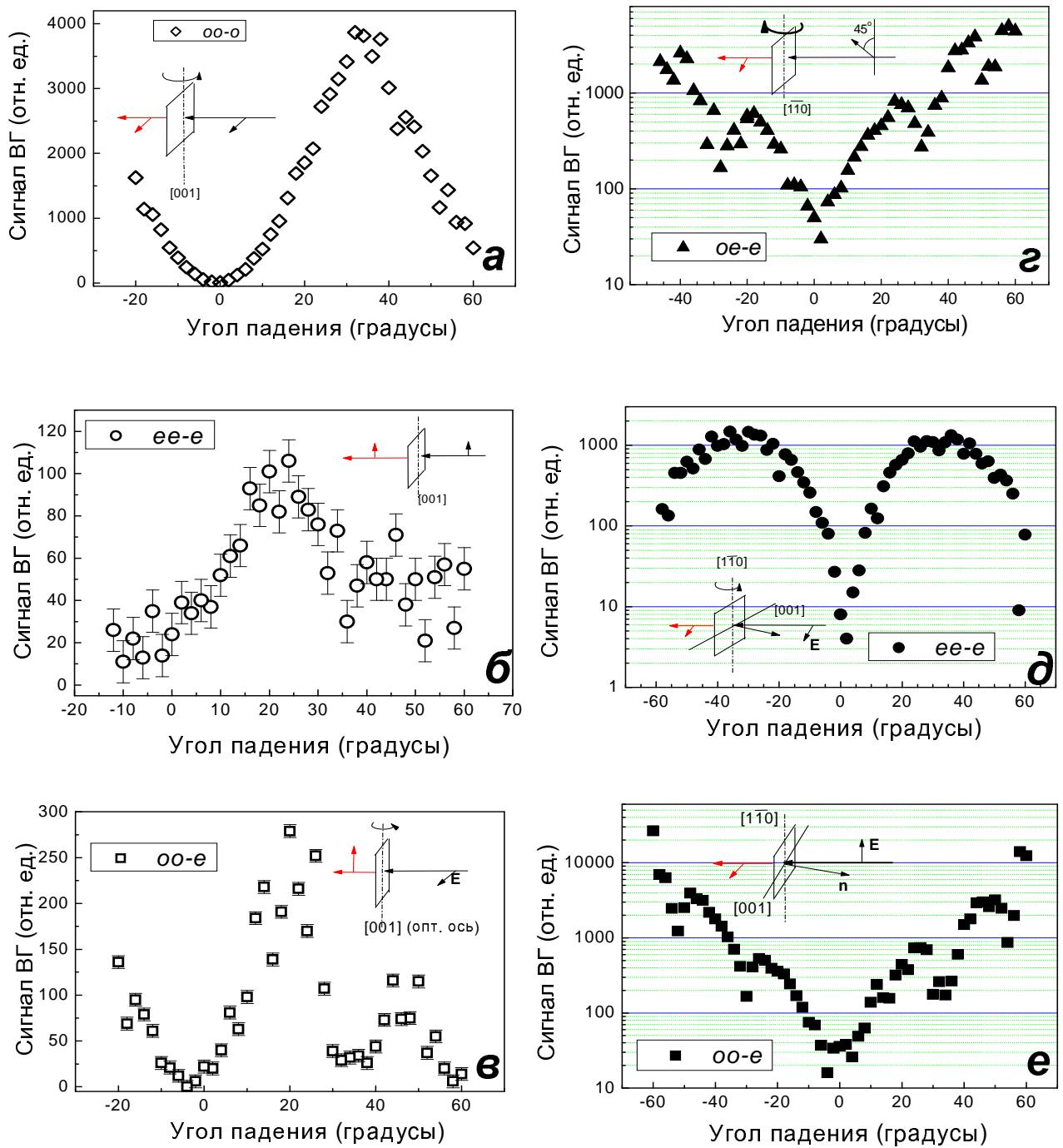


Рис. 3.3. Зависимости сигнала ВГ от угла падения излучения на образец ПК толщиной 18 мкм с пористостью 75% для различных геометрий эксперимента (показаны на врезках): (а-в) образец поворачивается вокруг оптической оси ($[001]$), (г-д) образец поворачивается вокруг оси, перпендикулярной оптической ($[1\bar{1}0]$), а – $oo\text{-}o$ взаимодействие, б, д – $ee\text{-}e$ взаимодействие, в, е – $oo\text{-}e$ взаимодействие, г – суперпозиция сигналов ВГ при $oo\text{-}e$, $oe\text{-}e$ и $ee\text{-}e$ взаимодействиях.

Как видно из рис. 3.3, эффективность генерации ВГ в случае поворота образца вокруг кристаллографической оси $[1\bar{1}0]$ оказывается выше, чем в случае поворота вокруг оси $[001]$ (ср. уровни сигналов ВГ на рис. 3.3а-в и 3.3г-е). Отметим, что для взаимодействия в геометрии *ee-o* сигнал ВГ вовсе не превосходил уровня шумов системы регистрации. В первом случае (вращение вокруг оси, перпендикулярной оптической оси) с поворотом плёнки ПК меняется не только эффективная длина взаимодействия $L = L_0 \cos \theta$, где L_0 – толщина плёнки, но и величина Δk , тогда как при вращении вокруг оптической оси величина Δk , которая в рассматриваемых случаях не равна нулю, практически не меняется. Максимальная величина сигнала ВГ достигается для случая *oo-e* взаимодействия. Отметим однако, что для данного образца фазовый синхронизм не достигается. Интенсивность ВГ в целом растёт с увеличением угла падения, хотя и имеет определенные локальные минимумы на $\pm 4^\circ, \pm 16^\circ, \pm 30^\circ, \pm 53^\circ$. В этом случае мы имеем дело с мейкеровскими биениями при генерации ВГ [118, 142], и минимумам в этой зависимости соответствуют $\Delta kL = 2\pi m$, где m – целое число. Рост сигнала ВГ мере увеличения угла падения указывает на уменьшение величины Δk . На порядок менее эффективная генерация ВГ в геометрии *ee-e* объясняется большой расстройкой волновых векторов для этих типов взаимодействий в отрицательном кристалле; величина Δk максимальна для геометрии *ee-o*, что и приводит к ничтожно малому сигналу ВГ. Добавим также, что определённую роль в изменении сигнала ВГ с углом падения играет зависимость величины $|\mathbf{e}_2 \cdot \hat{\chi}^{(2)} : \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1|$ от угла распространения излучения, в частности, этим, по-видимому, обусловлено равенство сигнала ВГ нулю при нормальном падении излучения. С этим же, по-видимому, также связано наличие двух максимумов на рис. 3.3в, которое не удается объяснить мейкеровскими биениями.

Обратимся теперь к результатам измерений поляризационных зависимостей сигнала ВГ в плёнках ПК (рис. 3.4, 3.5). Как видно, в них наблюдаются все возможные типы взаимодействий, кроме *ee-o*. На рис. 3.4а для необык-

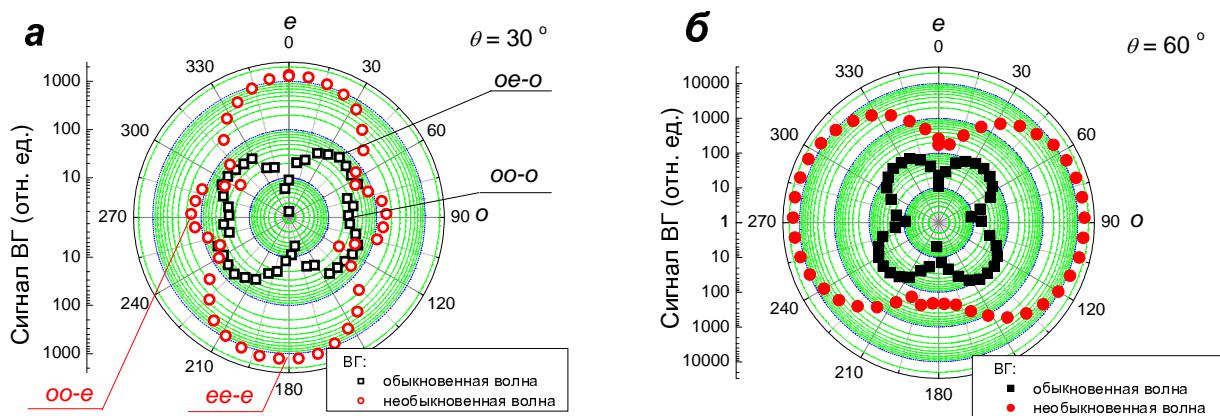


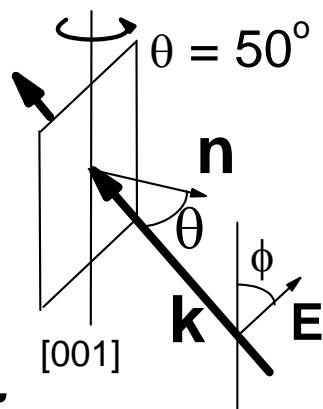
Рис. 3.4. Поляризационные зависимости сигнала ВГ для ПК с пористостью 75%, полученные при накачке излучением лазера на кристалле хром-форстерита, при падении излучения на образец под углами 30° (а) и 60° (б); образец поворачивался вокруг оси $[1\bar{1}0]$. В сигнале ВГ выделялись поляризации, соответствующие обычновенной (\square , ■) и необыкновенной (\circ , ●) волнам.

новенной волны ВГ хорошо различаются взаимодействие $oo-e$ (90°) и $ee-e$ (0°). Угол падения $\theta = 30^\circ$ соответствует локальному минимуму интенсивности взаимодействия $oo-e$ (см. рис. 3.3е), поэтому взаимодействие $ee - e$, в котором фазовое согласование в принципе невозможно, оказалось более сильным. Поворот образца вокруг оси $[1\bar{1}0]$ приводит к изменению поляризационной зависимости: взаимодействие $oo-e$ становится сильнее, чем $ee-e$ (рис. 3.4б), максимальная величина сигнала ВГ возрастает на порядок.

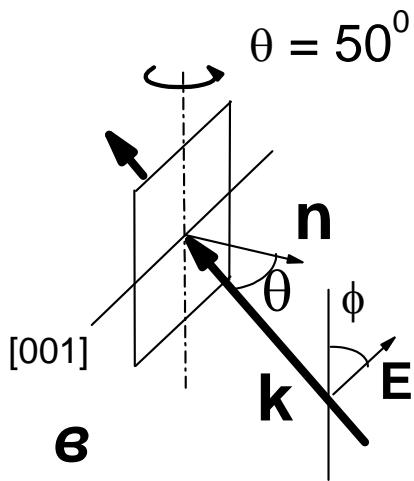
Для падения излучения накачки, близкого к нормальному, поляризационная зависимость обладает четырёхкратной симметрией (рис. 3.5а), а излучение ВГ поляризовано вдоль оси [001]. Такой вид поляризационной зависимости указывает на преобладание II типа взаимодействия. В самом деле, для нормального падения $oe-e$ взаимодействие даёт наименьшую величину Δk (рис. 3.2а). Если образец поворачивается вокруг оптической оси, тип нелинейно-оптического взаимодействия не меняется, а поляризационная зависимость сохраняет четырёхкратную симметрию (рис. 3.5б), при этом практически не меняется величина расстройки волновых векторов. Напротив, при поворте на угол 50° вокруг оси $[1\bar{1}0]$, перпендикулярной оптической оси, поляризационная зависимость приобретает двукратную симметрию (рис. 3.5в), а ВГ обладает p -поляризацией. Этот факт хорошо согласуется с результатами наших вычислений, которые демон-

ПК (110)
 $\theta = 4^\circ$

a



б



в

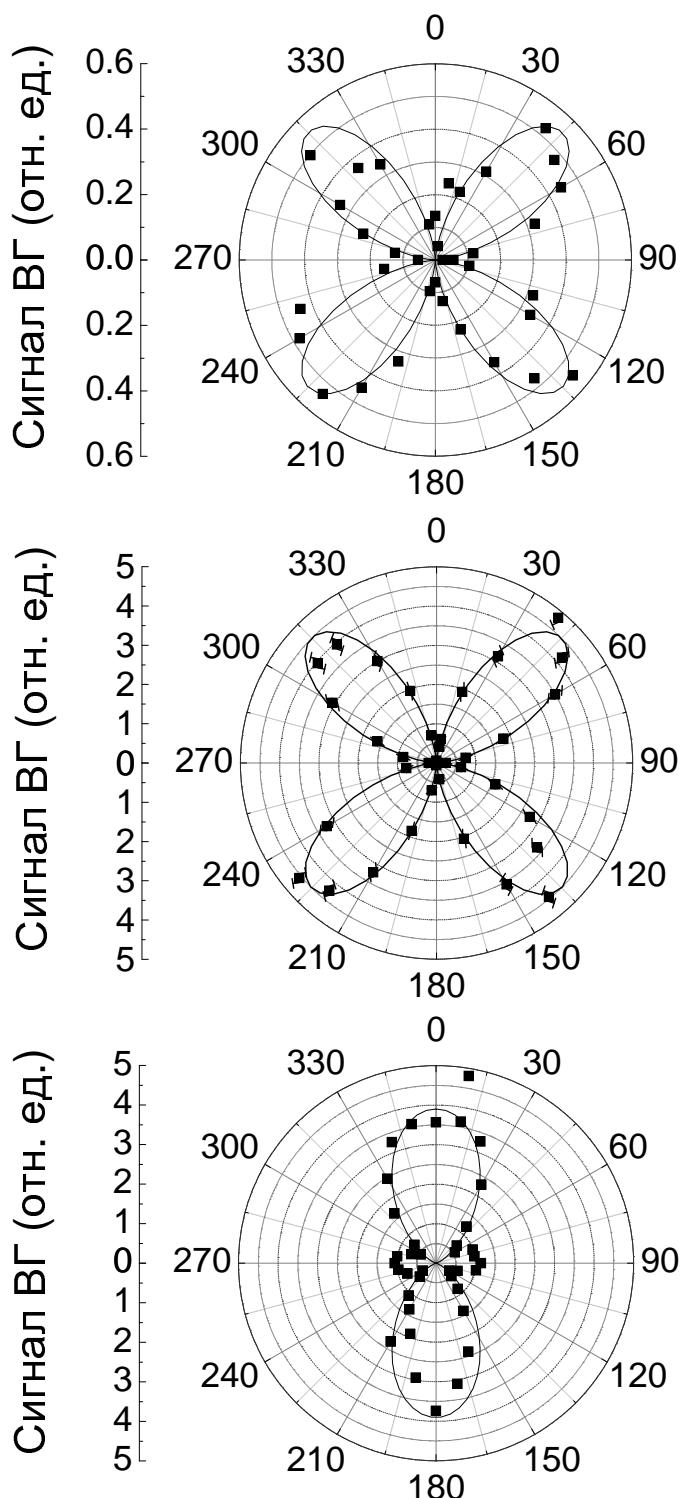


Рис. 3.5. Поляризационные зависимости сигнала ВГ для ПК толщиной 30 мкм с пористостью 65% при падении излучения на образец, близком к нормальному, (а) и падении под углом 50° (б, в), полученные при накачке излучением лазера на Nd:YAG. Сплошные линии проведены в соответствии с формулами (3.5, 3.6). Схемы представляют геометрию экспериментов [121].

стрируют меньшую расстройку волновых векторов для *oo-e* взаимодействия при больших углах падения (рис. 3.2а). В поляризационной зависимости также заметен более слабый сигнал ВГ, генерируемой при накачке *p*-поляризованной волной основной частоты.

3.1.2.2. Фазовое согласование для генерации второй гармоники в пористом кремнии при заполнении пор диэлектрическими жидкостями

Другим способом управлять фазовым согласованием является заполнение пор диэлектрической жидкостью. Рассмотрим, как эффективность генерации ВГ зависит от угла падения на образец ПК с порами, заполненными воздухом, этанолом и глицерином (рис. 3.6). Была использована плёнка ПК пористостью 65% толщиной 30 мкм. Поляризации волны основной частоты и ВГ соответствовали геометрии *oo-e*.

Как видно из рис. 3.6, для ПК с порами, заполненными воздухом, максимальный сигнал ВГ наблюдается при угле падения излучения около 57°. В

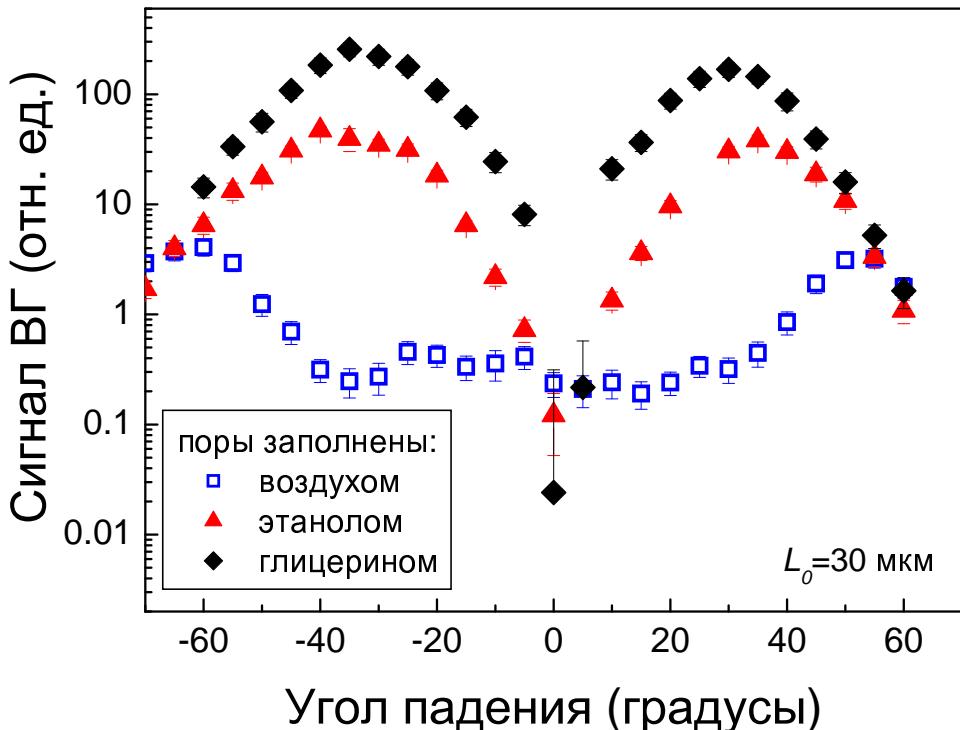


Рис. 3.6. Зависимости сигнала ВГ от угла падения излучения на образец ПК с пористостью 65%. Поры заполнены воздухом (○), этанолом (▲) и глицерином (◆). Поляризации волны основной частоты и ВГ соответствуют I типу взаимодействия (*oo-e*) [121].

тех случаях, когда поры заполнены диэлектрическими жидкостями, максимум сигнала достигается при 38° и 32° соответственно, что объясняется заполнением пор. Действительно, показатель преломления глицерина (1,47) выше, чем показатели преломления этанола (1,36) и воздуха. Контраст показателей преломления кремния и диэлектрической жидкости падает; это приводит к уменьшению величины двулучепреломления (см. п. 3.1.1.). Различия между расчётными и наблюдаемыми в эксперименте величинами углов по всей вероятности связаны с неполным заполнением пор. На положение максимума в угловой зависимости могут оказывать влияние и другие факторы, такие, как: зависимость коэффициента Френеля от величины угла падения, ошибки связанные с экстраполяцией измерений показателей преломления в видимый диапазон вплоть до 0,532 мкм, а также падение интенсивности излучения накачки при повороте образца, связанное с реальным размером лазерного луча.

Для случаев пор, заполненных этанолом и глицерином, эффективность генерации ВГ на один и два порядка выше, чем для образцов с порами, заполненными воздухом. Этот рост является указанием на фазовосогласованный режим генерации ВГ.

Существенные изменения в виде таких зависимостей также могут указывать на достижение фазового согласования процесса генерации ВГ. Поляризационные зависимости сигнала ВГ для плёнок ПК, заполненных различными диэлектрическими средами представлены на рис. 3.7. Для плёнки ПК с порами, заполненными воздухом, поляризационная зависимость сигнала ВГ обладает четырёхкратной симметрией при падении, близком к нормальному (рис. 3.7а), и двухкратной симметрией при наклонном падении (рис. 3.7б). Для плёнок ПК, заполненных глицерином или этанолом, поляризационная зависимость сигнала ВГ демонстрирует двухкратную симметрию при любом угле падения, что указывает на *oo-e* взаимодействие. Действительно, в соответствии с расчётами (см. рис. 3.2в и рис. 3.2г) I тип взаимодействия оказывается предпочтительным при любом угле падения

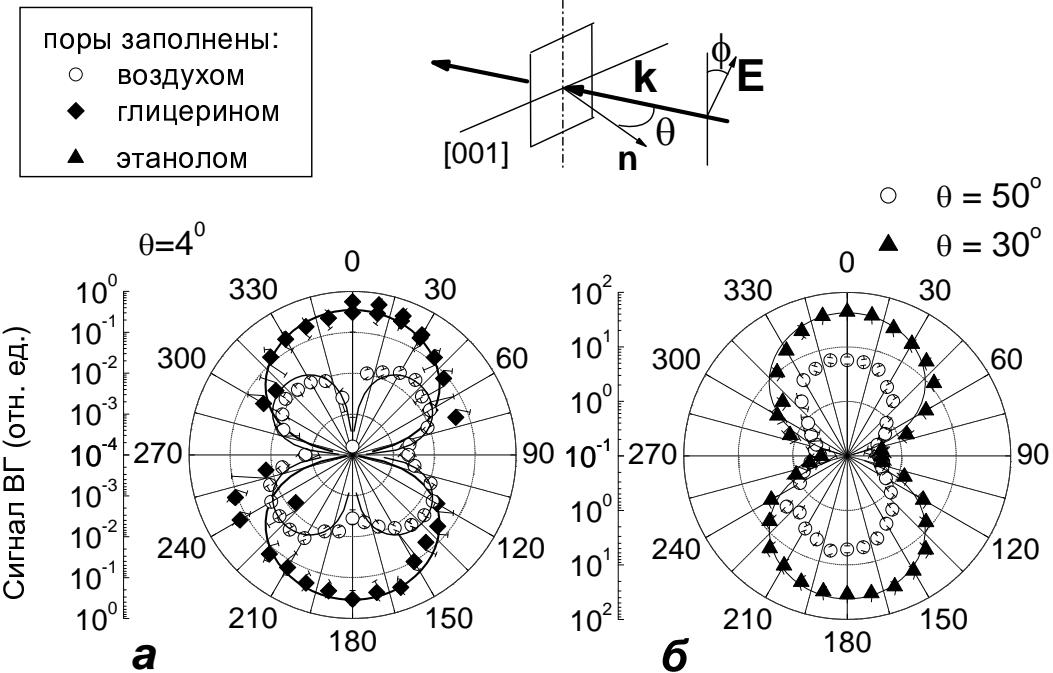


Рис. 3.7. Поляризационные зависимости сигнала ВГ для ПК с пористостью 65%, заполненному диэлектрическими средами, при падении излучения на образец, близком к нормальному (а), и наклонном падении (б). Схема представляют геометрию экспериментов [121].

излучения на образец ПК, заполненного диэлектриком.

Таким образом, в расчётах и экспериментально была показана возможность управлять эффективностью генерации ВГ в двулучепреломляющем ПК. Сигнал ВГ, который обычно весьма слаб в ПК, можно легко регистрировать в случае фазового синхронизма. Наблюдавшиеся в экспериментах поляризационные и угловые зависимости сигналов ВГ находятся в хорошем согласии с результатами расчётов.

3.2. Фазовое согласование процесса генерации третьей гармоники в объёме двулучепреломляющего мезопористого кремния

3.2.1. Решение волнового уравнения и условия фазового согласования

Для анализа эффективности генерации ТГ в объеме ПК решим волновое уравнение для этого процесса для случаев c-Si и слоёв двулучепреломляющего мезопористого кремния при накачке с длиной волны, лежащей в ближнем ИК диапазоне. В этом случае поглощением на частоте накачки можно пренебречь, но следует учесть его для ТГ. Тогда укороченное волновое уравнение для проекций амплитуды напряженности электрического поля $E_j(3\omega)$ третьей гармоники имеет вид [118, 134]:

$$\frac{\partial E_j(3\omega)}{\partial y} + \frac{\alpha(3\omega)}{2} E_j(3\omega) = i \frac{6\pi\omega}{cn(3\omega)} P_j^{NL}(3\omega) \exp(i\Delta ky), \quad (3.7)$$

где y - направление распространения волны ТГ, $\alpha(3\omega)$ - коэффициент поглощения на частоте ТГ, Δk - расстройка волновых векторов для процесса генерации ТГ, $P_j^{NL}(3\omega)$ – проекция вектора нелинейной поляризации \mathbf{P}^{NL} на частоте 3ω на ось j . В нашем случае ось y при нормальном падении на пленки ПК совпадала с кристаллографическим направлением [110]. В качестве осей x и z декартовой системы координат мы выбрали кристаллографические направления $[1\bar{1}0]$ (соответствует поляризации обычной волны) и $[001]$ (соответствует поляризации необычной волны).

Рассмотрим часто встречающийся в эксперименте случай, когда в излучении ТГ анализатором выделяются направления, параллельные или перпендикулярные поляризации излучения накачки. В случае нормального падения луча накачки на поверхность образца интенсивности регистриру-

емых сигналов ТГ задаются выражениями:

$$I_{TH,\parallel}(\psi) = \frac{cn(3\omega)}{8\pi} |E_x(3\omega) \sin \psi + E_z(3\omega) \cos \psi|^2, \quad (3.8)$$

$$I_{TH,\perp}(\psi) = \frac{cn(3\omega)}{8\pi} |E_z(3\omega) \sin \psi - E_x(3\omega) \cos \psi|^2, \quad (3.9)$$

где ψ – угол между осью [001] и направлением поляризации накачки.

Для с-Si нелинейная поляризация на частоте третьей гармоники определяется выражением (в системе координат, связанных с кристаллографическими осями с-Si) [143]:

$$P_i(3\omega) = 3\chi_{1122}^{(3)} E_i(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) + [\chi_{1111}^{(3)} - 3\chi_{1122}^{(3)}] E_i E_i E_i. \quad (3.10)$$

Поскольку с-Si является оптически изотропным материалом, то фазовые расстройки и поглощение во всех направлениях одинаковы. Поэтому зависимость интенсивности регистрируемого сигнала от угла ψ имеет вид:

$$I_{TH,\parallel} \propto \left[6\chi_{1122}^{(3)} + (\chi_{1111}^{(3)} - 3\chi_{1122}^{(3)}) (\sin^4 \psi + 2 \cos^4 \psi) \right]^2. \quad (3.11)$$

Аналогично, когда регистрируется сигнал ТГ с поляризацией, перпендикулярной поляризации накачки, его интенсивность зависит от ψ как:

$$I_{TH,\perp} \propto \sin^2 2\psi \left[(\chi_{1111}^{(3)} - 3\chi_{1122}^{(3)}) (\sin^3 \psi + 2 \cos^3 \psi) \right]^2. \quad (3.12)$$

Таким образом, для с-Si из-за его нормальной дисперсии в видимом и ближнем ИК диапазонах и отсутствия в нем двулучепреломления невозможны фазосогласованные процессы генерации оптических гармоник.

Напротив, для двулучепреломляющего ПК синхронная генерация ТГ оказывается возможной при определённой геометрии взаимодействия. Для этого материала нам необходимо учитывать как расстройку волновых век-

торов, так и дихроизм. Тогда зависимость $I_{TH,\parallel}(\psi)$ будет иметь вид:

$$I_{TH,\parallel}(\psi) \propto \left| \left(\sin^4 \psi (\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)}) \frac{\exp(i(3k_1^o - k_3^o)d) - \exp(-\alpha_3^o d/2)}{3k_1^o - k_3^o - i\alpha_3^o/2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{2} \sin^2 2\psi \chi_{1133}^{(3)} \frac{\exp(i(2k_1^e + k_1^o - k_3^o)d) - \exp(-\alpha_3^o d/2)}{2k_1^e + k_1^o - k_3^o - i\alpha_3^o/2} \right) \exp(ik_3^o d) + \right. \\ \left. + \left(2 \cos^4 \psi \chi_{3333}^{(3)} \frac{\exp(i(3k_1^e - k_3^e)d) - \exp(-\alpha_3^e d/2)}{3k_1^e - k_3^e - i\alpha_3^e/2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{2} \sin^2 2\psi \chi_{3311}^{(3)} \frac{\exp(i(2k_1^o + k_1^e - k_3^e)d) - \exp(-\alpha_3^e d/2)}{2k_1^o + k_1^e - k_3^e - i\alpha_3^e/2} \right) \exp(ik_3^e d) \right|^2. \quad (3.13)$$

Здесь нижние индексы 1 и 3 при волновых векторах k и коэффициентах поглощения α обозначают волны накачки и ТГ, верхние индексы o и e - обыкновенную и необыкновенную поляризации, d - толщина образца, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ обозначает компоненты тензора эффективной кубичной восприимчивости $\chi_{eff,ijkl}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$, обладающий пятью независимыми компонентами, тогда как тензор кубичной восприимчивости с-Si имеет лишь две независимые компоненты (см. п. 4.2.2.).

Как видно из (3.13), в сигнал ТГ кремния для двулучепреломляющего ПК дают вклад члены с различными фазовыми расстройками в зависимости от геометрии взаимодействия обыкновенной и необыкновенной волн. Так, первый член в (3.13) описывает $ooo-o$ взаимодействие, второй - $eeo-o$, третий - $eee-e$, четвертый - $ooe-e$. Для первых трех слагаемых в (3.13) фазовое согласование невозможно из-за нормальной дисперсии ПК, однако для последнего члена в (3.13), соответствующего $ooe-e$ взаимодействию волн, для которого

$$\Delta k = \frac{2\pi}{\lambda} [2n_o(\omega) + n_e(\omega) - 3n_e(3\omega)], \quad (3.14)$$

существует принципиальная возможность достижения фазового согласования при достаточно большой величине двулучепреломления ПК. Типичные зависимости величины расстройки волновых векторов Δk от длины волны накачки для плёнок мезопористого кремния с сильным двулучепреломлением ($\Delta n = 0,139$ и $\Delta n = 0,155$ в ближнем ИК диапазоне, см. п. 3.2.2.) представлены на рис. 3.8. Как видно, условие фазового синхро-

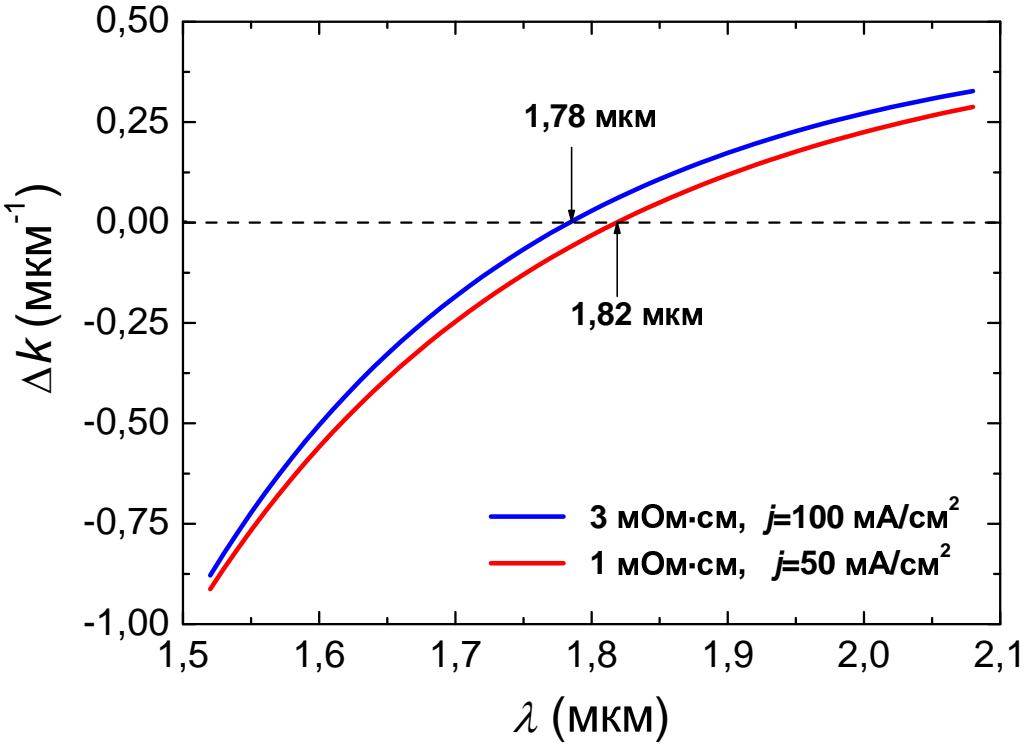


Рис. 3.8. Типичные зависимости расстройки волновых векторов Δk от длины волны накачки λ для процесса генерации ТГ в *ooe-e* геометрии из объёма пленок ПК с сильным двулучепреломлением формы [144].

низма (3.14) действительно выполняется при определённых длинах волн накачки λ [144].

Отметим, что вдали от синхронизма длина поглощения на частоте ТГ $\alpha_3^{-1} \sim 1$ мкм больше длин когерентности для всех геометрий взаимодействия $l_{coh} = \pi/\Delta k \sim 0,05 - 0,1$ мкм, но гораздо меньше толщины пленки ПК $d \sim 10$ мкм. При таких условиях можно пренебречь членами с поглощением и (3.13) примет вид [145]:

$$I_{TH,\parallel}(\psi) \propto \left| \left(\sin^4 \psi (\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)}) \frac{\exp(i(3k_1^o - k_3^o)d)}{3k_1^o - k_3^o} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{2} \sin^2 2\psi \chi_{1133}^{(3)} \frac{\exp(i(2k_1^e + k_1^o - k_3^o)d)}{2k_1^e + k_1^o - k_3^o} \right) \exp(ik_3^o d) + \right. \\ \left. + \left(2 \cos^4 \psi \chi_{3333}^{(3)} \frac{\exp(i(3k_1^e - k_3^e)d)}{3k_1^e - k_3^e} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{3}{2} \sin^2 2\psi \chi_{3311}^{(3)} \frac{\exp(i(2k_1^o + k_1^e - k_3^e)d)}{2k_1^o + k_1^e - k_3^e} \right) \exp(ik_3^e d) \right|^2. \quad (3.15)$$

Аналогично, для зависимости $I_{TH,\perp}(\psi)$ получаем:

$$\begin{aligned}
 I_{TH,\perp}(\psi) \propto & \sin^2 2\psi \left| - \left(\sin^2 \psi (\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)}) \frac{\exp(i(3k_1^o - k_3^o)d)}{3k_1^o - k_3^o} + \right. \right. \\
 & + 6 \cos^2 \psi \chi_{1133}^{(3)} \frac{\exp(i(2k_1^e + k_1^o - k_3^o)d)}{2k_1^e + k_1^o - k_3^o} \Big) \exp(ik_3^o d) + \\
 & + \left(2 \cos^2 \psi \chi_{3333}^{(3)} \frac{\exp(i(3k_1^e - k_3^e)d)}{3k_1^e - k_3^e} + \right. \\
 & \left. \left. + 6 \sin^2 \psi \chi_{3311}^{(3)} \frac{\exp(i(2k_1^o + k_1^e - k_3^e)d)}{2k_1^o + k_1^e - k_3^e} \right) \exp(ik_3^e d) \right|^2.
 \end{aligned} \quad (3.16)$$

Для случая точного фазового синхронизма при наличии сильного поглощения на частоте ТГ интенсивность ТГ I_{TH} зависит от толщины d как [146]:

$$I_{TH} \propto I_p^3 \left(\frac{1 - \exp(-\alpha(\lambda)d/2)}{\alpha(\lambda)/2} \right)^2. \quad (3.17)$$

Здесь I_p - интенсивности ТГ и накачки соответственно, а $\alpha(\lambda)$ - коэффициент поглощения на длине волны ТГ.

Заметим, что отношение $I_{TH,\parallel}(\psi = \pi/2)/I_{TH,\parallel}(\psi = 0)$ имеет вид:

$$\frac{I_{TH,\parallel}(\psi = \pi/2)}{I_{TH,\parallel}(\psi = 0)} = \left| \frac{\chi_{1111} + 3\chi_{1122}}{2\chi_{3333}} \frac{3k_1^e - k_3^e}{3k_1^o - k_3^o} \right|^2, \quad (3.18)$$

что окажется важным для определения соотношений компонент тензора $\chi_{eff}^{(3)}$.

3.2.2. Экспериментальное исследование генерации третьей гармоники в объёме пористого кремния

В экспериментах по синхронной ГТГ в объеме ПК использовались плёнки мезопористого кремния (образцы В и С), обладающие большой величиной двулучепреломления, достаточной для достижения синхронного режима генерации (см. табл. 3.1), а также образец А с оптической анизотропией, заведомо недостаточной для выполнения условий фазового согласования. Все измерения проводились на перестраиваемой по длине волны наносекундной установке на базе задающего генератора на кристалле YAG:Nd и

Таблица 3.1. Режимы изготовления и параметры образцов двулучепреломляющего ПК, использованных в экспериментах по регистрации фазового согласования при генерации ТГ.

Обозна- чение	Удельное сопротивление подложки	Плотность тока травления	Толщина	Пористость	Величина двулучепреломления на длине волны 2 мкм
A	3 мОм·см	25 мА/см ²	22 мкм	43 %	0,066
B	3 мОм·см	100 мА/см ²	18 мкм	64 %	0,139
C	1 мОм·см	50 мА/см ²	20 мкм	62 %	0,155

параметрического генератора света (ПГС), накачиваемого ТГ излучения указанным лазера (0,355 мкм) с длиной волны, перестраиваемой в диапазоне 1 - 2 мкм [144].

Согласно сделанному в предыдущем разделе анализу возможности синхронной генерации ТГ в плёнках ПК мы, в первую очередь, исследовали этот процесс в геометрии *ooe-e*. Для этого оптическая ось в исследуемых образцах, соответствующая кристаллографическому направлению [001], устанавливалась под углом $\psi = 55^\circ$ по отношению к направлению поляризации луча накачки при его нормальном падении на плоскость пленки, призма Глана при этом пропускала составляющую, сонаправленную с оптической осью и соответствующую необыкновенной волне (вставка к рис. 3.9а). Такие условия являются оптимальными для генерации ТГ в геометрии *ooe-e*, поскольку максимум сигнала при синхронной ТГ будет определяться экстремумом функции $\cos \psi \sin^2 \psi$, соответствующей произведению двух проекций поляризации волны накачки на направление поляризации обыкновенной волны и одной проекции на направление поляризации необыкновенной волны.

На рис. 3.9, а-в показаны зависимости величины сигнала ТГ, генерируемой в объёме исследовавшихся плёнок ПК от длины волны накачки. Все представленные зависимости были скорректированы на экспериментально измеренный спектр функции отклика оптической системы после ПГС и интенсивности излучения накачки (холостой волны на выходе ПГС) в третьей

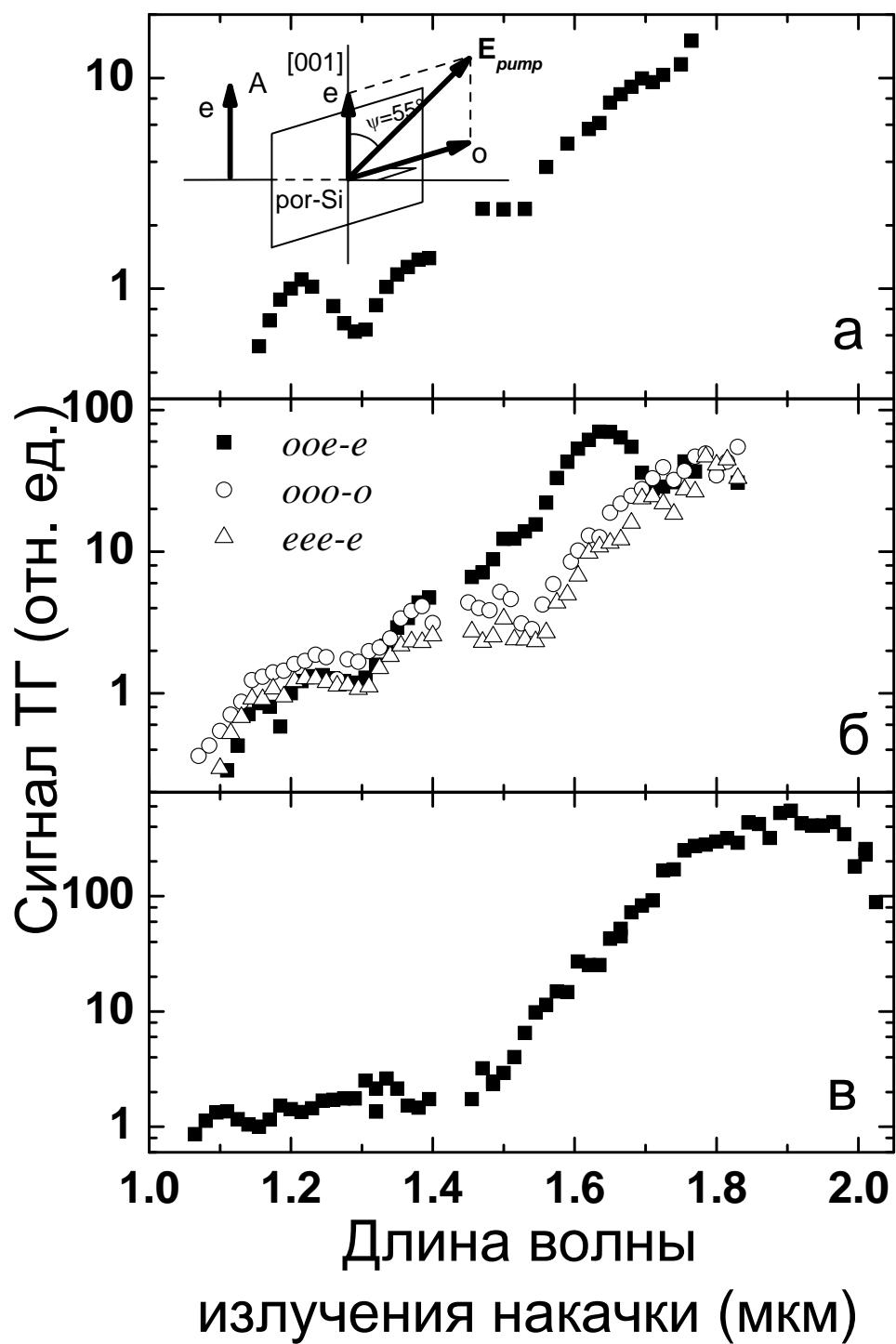


Рис. 3.9. Зависимости интенсивности третьей гармоники от длины волны накачки для пленок пористого кремния типов А (а), В (б) и С (в). Представлены графики для геометрии $ooe-e$, а на рис. б также для геометрий $ooo-o$ и $eee-e$. На врезке к рис. а изображена схема расположения образца в эксперименте по генерации ТГ в геометрии $ooe-e$, буквой А обозначена призма Глана, использовавшаяся в качестве анализатора [144].

степени от длины волны. В зависимости от интенсивности регистрируемого сигнала ширины спектральных диапазонов, для которых отражены экспериментально измеренные точки на рисунке 3.9, а-в, выбирались для каждого графика так, что граничные точки на каждой зависимости соответствовали той длине волны, для которой соотношение сигнал/шум было приблизительно равно единице. Переход к безразмерным единицам на всех графиках осуществлялся нормировкой на интенсивность при длине волны накачки 1,2 мкм в геометрии $ooe - e$.

На рис. 3.9, а показана зависимость сигнала ТГ в геометрии $ooe - e$ для плёнки ПК, не обладающей достаточной величиной двулучепреломления. Наблюдается относительно равномерный рост интенсивности ТГ с длиной волны без сильно выраженных экстремумов, что можно объяснить отсутствием фазового согласования из-за малой величины двулучепреломления в образце. Рост сигнала ТГ, присущий и другим зависимостям (рис. 3.9б, 3.9в), связан, по всей видимости, с уменьшением поглощения для третьей гармоники с увеличением длины волны. Незначительные по амплитуде экстремумы на всех представленных на рис. 3.9 графиках может быть обусловлено как слабой дисперсией нелинейной восприимчивости, так и ошибками эксперимента.

В зависимостях, полученных для плёнок с большей величиной двулучепреломления (рис. 3.9б, 3.9в), видны ярко выраженные максимумы при 1,95 мкм для образца С и при 1,635 мкм для образца В. В первом случае интенсивность сигнала в максимуме превышает уровень сигнала ТГ при 1,2 мкм примерно в 500 раз, во втором - почти в 70. Наличие данных максимумов в представленных зависимостях можно объяснить выполнением условий фазового согласования. Полученные экспериментальные значения длин волн, при которых реализуются экстремумы сигнала ТГ, для обоих образцов близки к тем, которые были получены на основании расчётов условий фазового согласования изложенного в разделе 3.2.1. (см. рис. 3.8, $\lambda = 1,82$ мкм и $\lambda = 1,78$ мкм для образцов С и В соответственно). Для всех

образцов были также измерены зависимости интенсивности ТГ от длины волны накачки в иных экспериментальных геометриях, проявлений каких-либо других типов фазового синхронизма не было зарегистрировано (см. рис. 3.9, б, на котором зависимости сигнала ТГ от длины волны накачки в геометриях *ooo-o* и *eee-e* не обладают ярко выраженными экстремумами). Следует, однако, заметить, что для обоих образцов, в которых была реализована синхронная генерация ТГ, надо учитывать, помимо вклада фазового согласования в увеличение ТГ, уменьшение поглощения на частоте ТГ с ростом длины волны. Как можно видеть из рис. 3.9б, сигнал ТГ при геометриях в *ooo-o* и *eee-e* вблизи $\lambda = 1,635$ мкм всего лишь в 5-7 раз меньше по интенсивности, чем при генерации в геометрии *ooe-e*. Тем не менее, фактор роста сигнала ТГ за счет синхронизма является ярко выраженным.

Была также изучена зависимость сигнала ТГ (геометрия *ooe-e*) для пленок ПК с сильным двулучепреломлением от длины взаимодействия (рис. 3.10). Для этого были изготовлены шесть пленок ПК типа В различной толщины: 10, 12, 20, 44, 60 и 80 мкм. В силу одних и тех же условий травления все полученные пленки обладали одной и той же величиной двулучепреломления $\Delta n = 0,140 \pm 0,005$ при $\lambda = 2$ мкм; величина Δn контролировалась по спектрам пропускания на ИК Фурье-спектрометре. Мы исследовали процесс синхронной генерации ТГ в геометрии *ooe-e* в данных образцах путем нахождения максимумов сигнала при одних и тех же условиях фокусировки излучения накачки, что было обеспечено применением длиннофокусной линзы. В проведённом эксперименте из-за малых различий в величине оптической анизотропии от образца к образцу максимумы сигнала ТГ для исследовавшихся пленок ПК наблюдались при различных длинах волн $\lambda_{TH} = 0,52..0,59$ мкм. Значения коэффициента поглощения были рассчитаны для необыкновенной волны по спектру пропускания. На рис. 3.10 им соответствуют различные представления экспериментальных точек. В указанном спектральном диапазоне происходит существенное уменьшение

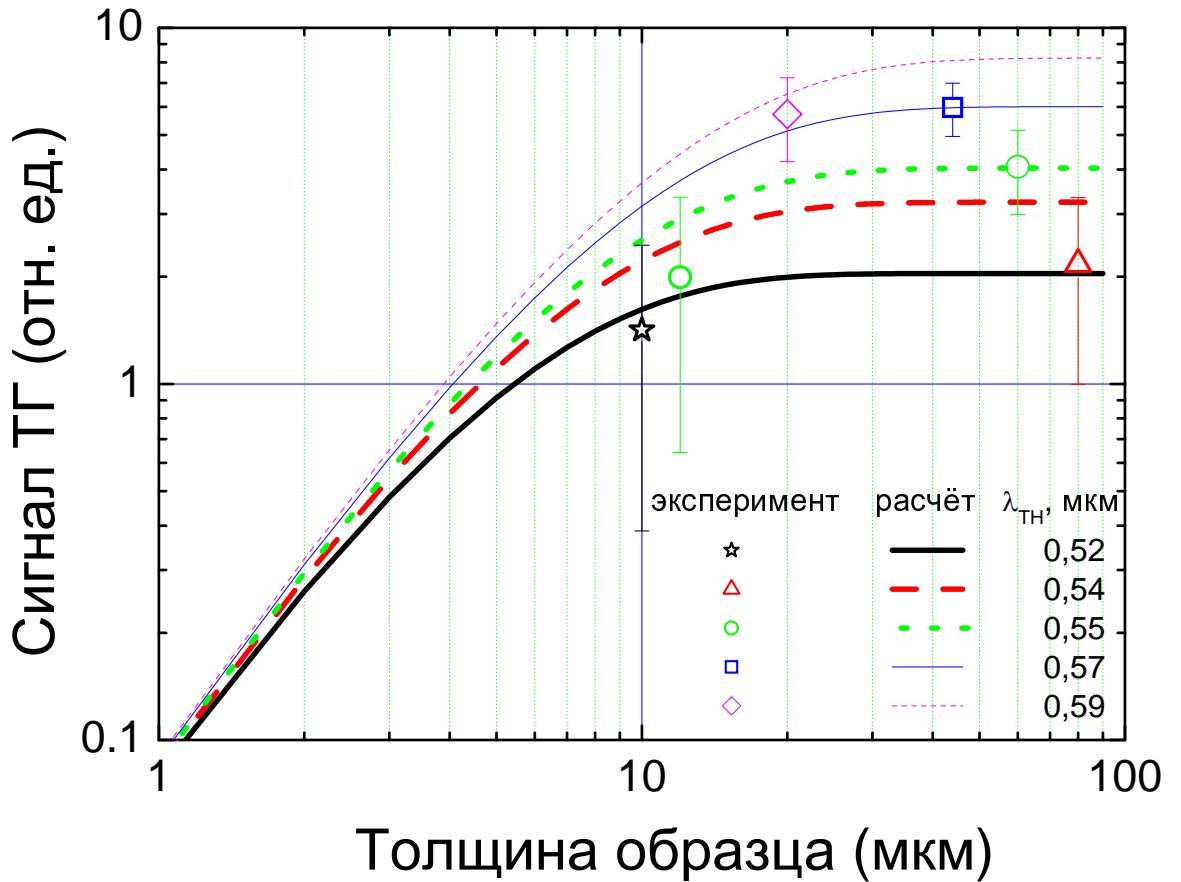


Рис. 3.10. Зависимость сигнала ТГ от толщины плёнки ПК в случае синхронной генерации в геометрии *ooe-e* в объёме для образцов типа В. Для каждой длины волны ТГ, на которой регистрировался сигнал в каком-либо из образцов, представлена соответствующая расчётная кривая с учётом поглощения на частоте ТГ [144].

поглощения с увеличением длины волны, поэтому для анализа полученных результатов учёт поглощения обязателен, а формулы (3.15, 3.16) неприменимы. На рис. 3.10 для каждой длины волны, на которой регистрировалась ТГ, проведена кривая зависимости сигнала синхронной ТГ от толщины пленки (см. формулу (3.17)). Как видно из рис. 3.10, экспериментальные значения интенсивности ТГ для плёнок ПК различной толщины хорошо согласуются с расчётными кривыми для синхронной ТГ в условиях поглощения при различных длинах волн накачки. Это еще раз доказывает наши предположения о синхронном режиме генерации ТГ в пленках ПК с сильно выраженным двулучепреломлением формы.

Представляют интерес вариации ориентационной зависимости сигнала ТГ с изменением длины волны (рис. 3.11). Ориентационные зависимости

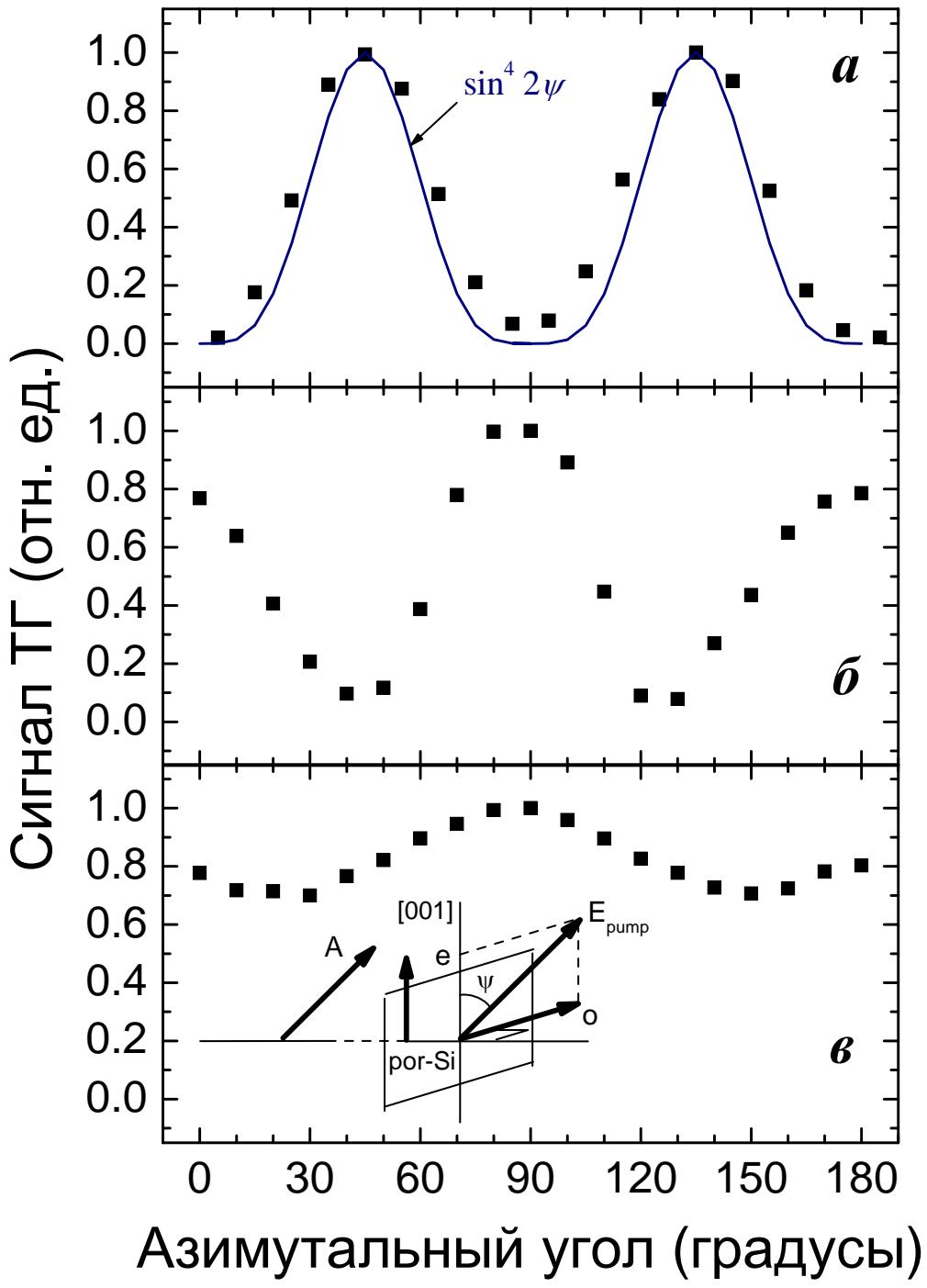


Рис. 3.11. Ориентационные зависимости сигнала ТГ для длин волн накачки 1.95 мкм (а), 1.35 мкм (б), 1.1 мкм (в) для пленки ПК типа С. Ноль по оси абсцисс соответствует ориентации кристаллографической оси [001] по направлению поляризации излучения на накачки. Нормировка по интенсивности на всех графиках производилась на максимум сигнала ТГ в соответствующей зависимости. На вставке изображена схема эксперимента, буквой А обозначена призма Глана, использовавшаяся в качестве анализатора и пропускавшая излучение ТГ с поляризацией, параллельной поляризации излучения с основной частотой [144].

снимались путём вращением держателя, в котором была закреплена плёнка ПК, при этом плоскость образца оставалась перпендикулярной волновому вектору накачки, а призма Глана пропускала составляющую с поляризацией, параллельной направлению поляризации накачки (см. врезку на рис. 3.11в). Характерные ориентационные зависимости для образца С при синхронизме и вдали от него показаны на рис. 3.11а и 3.11б, 3.11в соответственно.

Ориентационная зависимость сигнала ТГ описывается формулой (3.15). При синхронизме основной вклад в интенсивность регистрируемого сигнала третьей гармоники будет давать квадрат последнего слагаемого, пропорциональный $\sin^4 2\psi$. Действительно, как показывает эксперимент, ориентационная зависимость, полученная в области синхронной генерации ТГ при длине волны накачки $\lambda = 1,95$ мкм, с высокой степенью точности может быть аппроксимирована этой функцией (рис. 3.11, а), тогда, как в ориентационных зависимостях, полученных вдали от синхронизма (две из них, для $\lambda = 1,35$ мкм и $\lambda = 1,1$ мкм представлены на рис. 3.11б, 3.11в соответственно), присутствуют весьма значительные вклады иных слагаемых (3.15), что существенным образом меняет форму ориентационных зависимостей. Отметим, что для образца В наблюдались аналогичные модификации ориентационных зависимостей и, в частности, пропорциональность $\sin^4 2\psi$ в синхронизме, тогда как для образца А, обладающего малым двупреломлением, не было зарегистрировано пропорциональной $\sin^4 2\psi$ ориентационной зависимости. Добавим, что анализ ориентационных зависимости сигнала ТГ вдали от синхронизма позволит получить информацию о соотношении величин компонентов тензора эффективной кубической восприимчивости ПК $\chi_{eff}^{(3)}$ (см. п. 4.3.2.).

3.3. Генерация третьей гармоники в объёме двулучепреломляющего окисленного пористого кремния

3.3.1. Условия фазового согласования

Поскольку тензор эффективной кубической восприимчивости ОПК совпадает по своему виду с тензором эффективной кубической восприимчивости ПК, формальное описание процесса генерации ТГ в ОПК повторяет случай ПК. ОПК является прозрачной средой в видимом и ближнем ИК диапазонах, поэтому возможно пользоваться формулами (3.15,3.16). Как и ПК, ОПК является центросимметричной средой; это означает, что все компоненты тензора $\chi_{eff}^{(3)}$, содержащие нечётное число одинаковых индексов, равны нулю. Тогда, учитывая, что ОПК, как и исходный ПК, обладает свойствами отрицательного двулучепреломляющего кристалла, получим, что единственным типом взаимодействия, для которого возможно фазовое согласование, является взаимодействие *ooe-e*. Для плёнки ОПК, у которой величина $\Delta n = 0,026$ в видимом диапазоне (рис. 2.28), была рассчитана зависимость величины расстройки волновых векторов Δk для геометрии *ooe-e* от длины волны излучения накачки λ при нормальном падении, при этом величины показателей преломления в видимом диапазоне аппроксимировались по модели Бруггемана (рис. 3.12). Как видно, при $\lambda \approx 1,05$ мкм достигается фазовый синхронизм.

3.3.2. Экспериментальное исследование генерации третьей гармоники в объёме окисленного пористого кремния

С целью поиска режимов синхронной генерации ТГ в объёме ОПК были измерены ориентационные зависимости интенсивности ТГ при нормальном падении излучения накачки с различными длинами волн. Была использована та же наносекундная лазерная система с ПГС, что и для эксперимен-

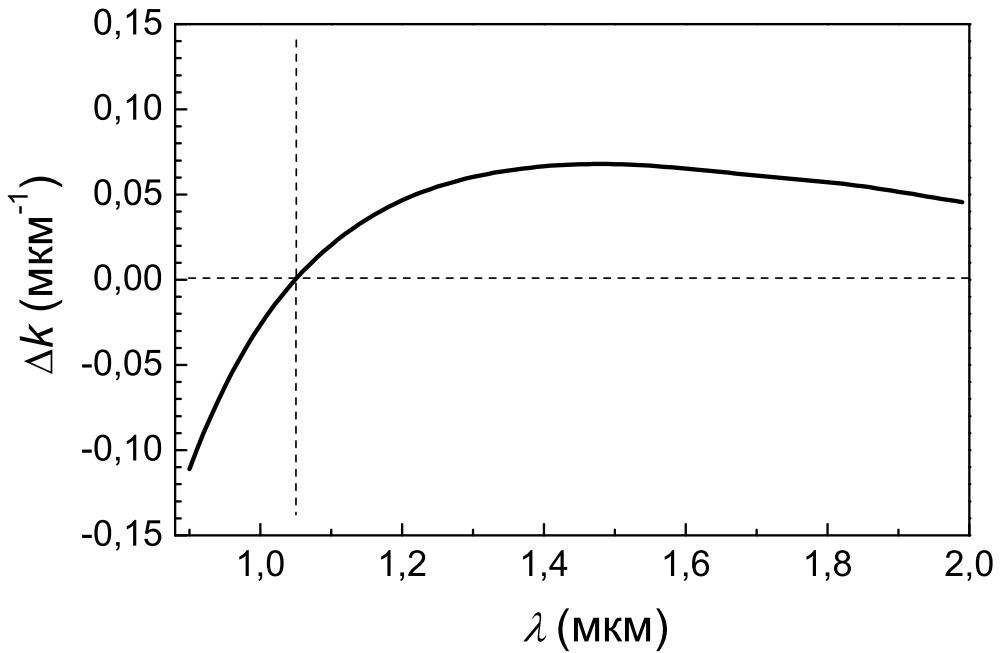


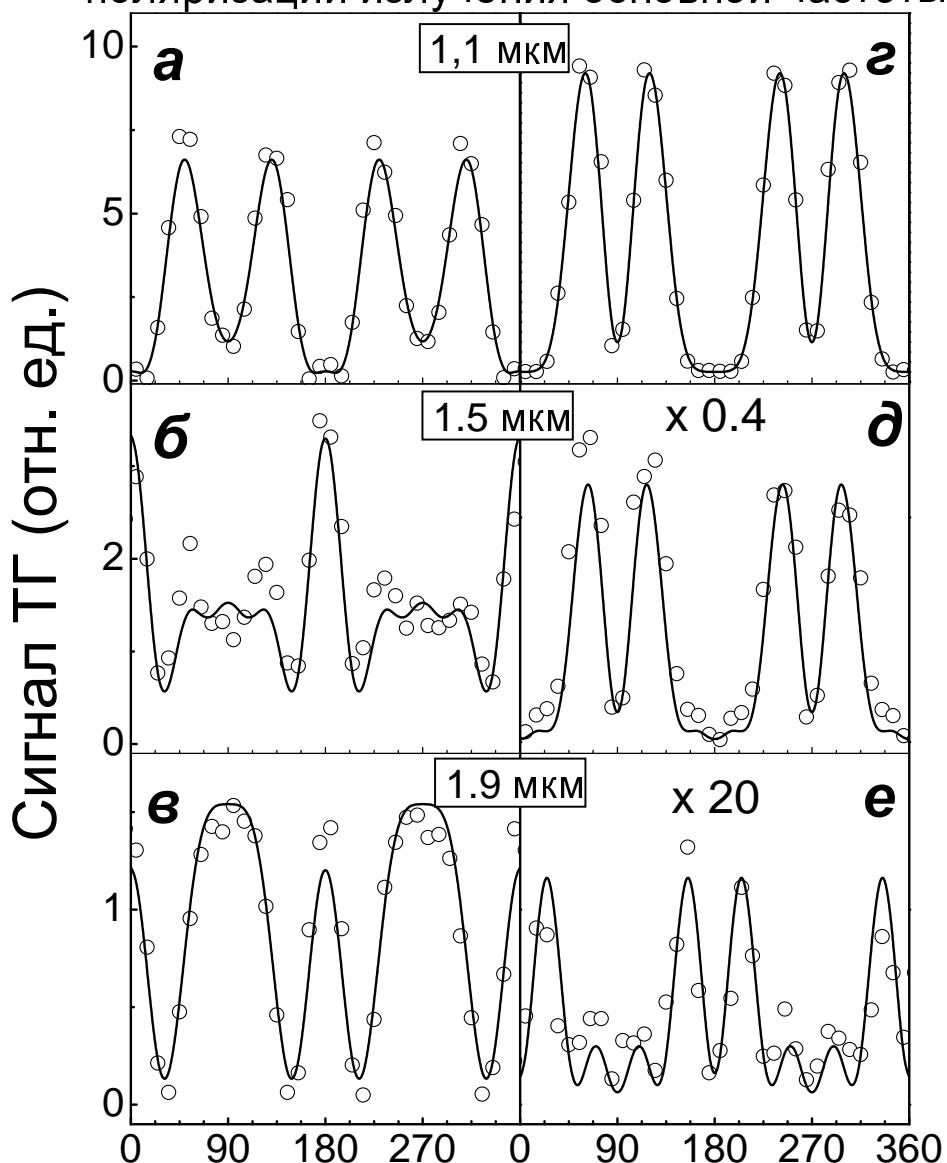
Рис. 3.12. Зависимость расстройки волновых векторов для процесса генерации ТГ в геометрии *ooe-e* от длины волны излучения накачки для двулучепреломляющей плёнки ОПК [18].

тов по генерации ТГ в ПК (п. 3.2.2.). Эксперимент проводился со свободной плёнкой ОПК толщиной 35 мкм. Результаты измерений представлены на рис. 3.13.

Из ориентационных зависимостей ТГ хорошо видно, что сигнал ТГ, поляризованной перпендикулярно направлению поляризации накачки, сравним с сигналом ТГ, поляризованной вдоль направлению поляризации накачки. Напомним, что в непоглощающей изотропной среде ТГ поляризована параллельно направлению поляризации излучения основной частоты. Таким образом, несмотря на то, что сформированные нами плёнки ОПК состоят из аморфного оксида кремния, упорядоченное расположение пор и нанокластеров приводит к не только к заметному двулучепреломлению, но и к значительной нелинейной анизотропии.

Рассмотрим, как изменяется вид ориентационных зависимостей ТГ и её интенсивность с изменением длины волны излучения на основной частоте. Генерация ТГ в геометрии *ooe-e*, для которой возможно фазовое согласование процесса генерации ТГ, характеризуется ориентационными зависи-

ТГ поляризована
параллельно **перпендикулярно**
 поляризации излучения основной частоты



Азимутальный угол (градусы)

Рис. 3.13. Ориентационные зависимости сигнала ТГ в ОПК для различных длин волн излучения на основной частоте ($1,1 \text{ мкм}$ (а, г), $1,5 \text{ мкм}$ (б, д), $1,9 \text{ мкм}$ (в, е)). Излучение ТГ поляризовано параллельно (а-в) и перпендикулярно (г-е) излучению накачки. Угол 0° соответствует поляризации накачки вдоль кристаллографической оси $[001]$. Сплошные линии – ориентационные зависимости, рассчитанные по формулам (3.15, 3.16) [18].

мостями вида (см. формулы (3.15, 3.16)):

$$I_{TH,\parallel}(\psi) \propto \sin^4 2\psi , \quad (3.19)$$

$$I_{TH,\perp}(\psi) \propto \sin^2 2\psi \sin^4 \psi , \quad (3.20)$$

где ψ – угол между кристаллографической осью [001] и поляризацией падающего излучения на основной частоте. Обратим внимание на тот факт, что для излучения накачки с длиной волны 1,1 мкм (рис. 3.13а, 3.13г) ориентационные зависимости ТГ находятся в хорошем соответствии с (3.19, 3.20). Это означает, что для этой длины волны подавляющий вклад в сигнал ТГ вносит именно *оое-е* взаимодействие. Наш анализ, основанный на приближении эффективной среды, показал, что фазовый синхронизм для процесса генерации ТГ достигается при близких длинах волн (см. рис. 3.12). Для других длин волн излучения накачки относительная роль иных типов нелинейно-оптического взаимодействия (*ooo-o*, *e eo-o*, *eee-e*) возрастает, при этом происходит заметное падение величины сигнала ТГ. Так, при переходе длины волны излучения накачки от 1,1 мкм к 1,9 мкм величина сигнала ТГ, поляризованной перпендикулярно поляризации излучения на основной частоте, уменьшается на два порядка. На рис. 3.14 представлена зависимость интенсивности ТГ, поляризованной перпендикулярно направлению поляризации накачки, от длины волны излучения накачки; показана зависимость, когда угол между осью [001] и направлением поляризации основной частоты составляет $\psi = 60^\circ$, при этом достигается максимальный сигнал в геометрии *оое-е*. Сравнение рассчитанных выше и найденных в эксперименте величин сигнала ТГ обнаруживает их хорошее совпадение. Таким образом, на основании полученных результатов можно утверждать, что в эксперименте показана возможность синхронной генерации ТГ в слоях ОПК.

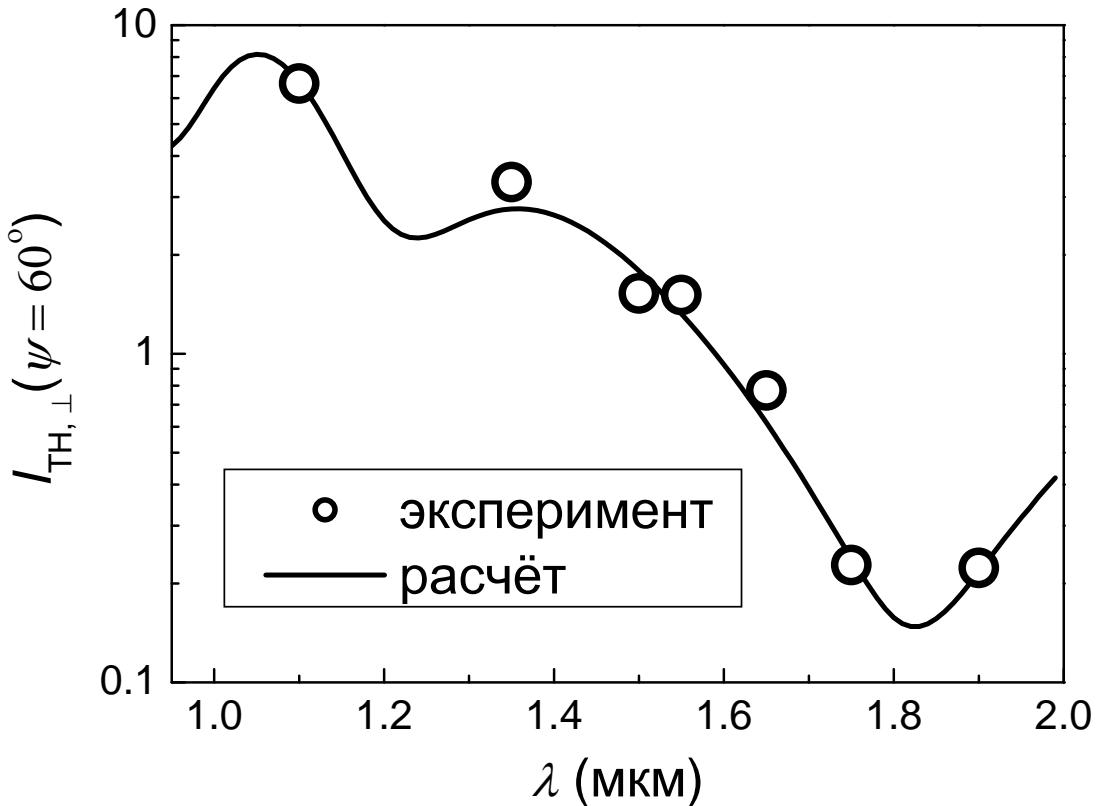


Рис. 3.14. Зависимость интенсивности ТГ, поляризованной перпендикулярно направлению поляризации накачки, при $\psi = 60^\circ$ от длины волны излучения накачки. Сплошная линия – расчёт по формуле (3.16), кружки - данные эксперимента [18].

3.4. Выводы

В результате выполненного теоретического и экспериментального исследования возможности достижения фазового согласования при генерации ВГ и ТГ в таких средах, как пористый кремний и окисленный пористый кремний, получены следующие результаты:

- Показано, что двулучепреломление данных пористых сред достаточно для достижения фазового согласования для процессов генерации ВГ и ТГ. Определены условия фазового синхронизма для этих материалов. Рассчитаны зависимости сигнала гармоник от углов падения и поляризации излучения накачки и его длины волны.
- Экспериментально исследовано влияние направления распространения излучения на основной частоте и его поляризации на эффективность генерации ВГ в ПК. Обнаружены мейкеровские биения и изменение по-

ляризационных зависимостей сигнала ВГ при изменении угла падения излучения на образец. Максимальный сигнал ВГ соответствовал геометрии взаимодействия *oo-e*.

3. Осуществлена синхронная генерация ВГ в ПК. Фазовое согласование для этого процесса было достигнуто при заполнении пор диэлектрическими жидкостями и повороте образца вокруг оси, перпендикулярной оптической оси. Экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с результатами расчётов.

4. С использованием перестраиваемой по длине волны лазерной системы на основе параметрического генератора света реализован режим синхронной генерации ТГ в объёме двулучепреломляющих плёнок ПК и ОПК. Наличие синхронной генерации подтверждается тем, что при накачке с длинной волны, соответствующей нулевой расстройке волновых векторов для процесса генерации ТГ, происходит существенное увеличение интенсивности ТГ и изменение вида ориентационных зависимостей ТГ. Экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с результатами расчётов.

4. МОДИФИКАЦИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ В ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ

Оптическая анизотропия, которую демонстрируют пористые среды, является отражением анизотропии их структуры. В связи с этим весьма интересным представляется вопрос о том, и как структура нанокомпозитной среды (размер и форма наночастиц и их объёмная доля), с одной стороны, и исходные свойства объёмного материала, с другой, проявляется в нелинейно-оптическом отклике. Иными словами, применительно к пористым полупроводникам нас будет интересовать следующая проблема: как формирование пор изменяет нелинейно-оптические свойства исходного материала?

Ответ на аналогичный вопрос для линейных оптических свойств дают модели эффективной среды. В настоящей главе мы рассмотрим обобщения этих моделей на случай нелинейной оптики, сравним результаты экспериментов с предсказаниями теории и найдём границы применимости указанных теоретических подходов. Большое внимание будет уделено модификации нелинейной восприимчивости в пористых полупроводниках и диэлектриках с двулучепреломлением формы. Для решения поставленной задачи нам потребуется ввести понятие эффективного тензора нелинейной восприимчивости, определить его свойства симметрии и установить связь с размерами пор и нанокристаллов. Для теоретического описания свойств нелинейной восприимчивости пористых сред будет использоваться приближение эффективной среды. Результаты теоретического рассмотрения бу-

дут сравниваться с данными, полученными в экспериментах, что позволит указать на границы применимости используемой модели для описания нелинейно-оптических свойств пористых сред.

4.1. Эффективная нелинейно-оптическая восприимчивость нанокомпозитной среды

Подобно тому, как для описания линейных оптических свойств нанокомпозитной среды вводится понятие эффективного показателя преломления, для описания её нелинейно-оптического отклика представляется удобным ввести понятие эффективного тензора нелинейной восприимчивости. Тем самым произойдёт обобщение модели эффективной среды на случай нелинейной оптики.

Наиболее общий вид эффективной нелинейной восприимчивости для композитной среды был получен в работах Д. Страуда с сотрудниками [147, 148]. Выберем такую систему координат, что ось z параллельна внешнему полю $\mathbf{E}_0 = E_0 \mathbf{e}_z e^{-i\omega t} + \text{к. с.}$, \mathbf{e}_z – единичный вектор, направленный вдоль оси z . Тогда эффективную квадратичную восприимчивость можно определить как:

$$\chi_{izz}^{(2)}(2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{E_0^2 V} \int_V D_{2,i}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{E_0^2} \langle D_{2,i} \rangle , \quad (4.1)$$

где $D_{2,i}$ – проекция вектора электрического смещения на частоте 2ω \mathbf{D}_2 на ось i , а угловые скобки означают усреднение по всему объёму V . Из (4.1) получить вид эффективного тензора нелинейной восприимчивости:

$$\chi_{eff, ijk}^{(2)} = \left\langle \mathcal{K}_{2, il} \chi_{lmn}^{(2)} \mathcal{K}_{1, mj}^T \mathcal{K}_{1, nk}^T \right\rangle , \quad (4.2)$$

где множители $\mathcal{K}_{N, il}(\mathbf{r})$ и $\mathcal{K}_{N, il}^T(\mathbf{r})$, $N = 1, 2, 3$ показывают, во сколько раз локальное поле $\mathbf{E}_N(\mathbf{r})$ на частоте $N\omega$ в точке с координатой \mathbf{r} отличается

от внешнего поля $\mathbf{E}_{0,N}$ на той же частоте:

$$\mathcal{K}_{N,il}(\mathbf{r}) = \frac{E_{N,i}(\mathbf{r})}{E_{N,l}}, \quad (4.3)$$

$$\mathcal{K}_{N,mj}^T(\mathbf{r}) = \frac{E_{N,j}(\mathbf{r})}{E_{N,m}}. \quad (4.4)$$

Аналогичные рассуждения можно провести и для кубической нелинейной восприимчивости. В отсутствие дипольно разрешенной ВГ, когда можно пренебречь каскадным процессом генерации ТГ, получим:

$$\chi_{eff,ijkl}^{(3)} = \left\langle \mathcal{K}_{3,im} \chi_{mstp}^{(3)} \mathcal{K}_{1,sj}^T \mathcal{K}_{1,tk}^T \mathcal{K}_{1,pl}^T \right\rangle, \quad (4.5)$$

В том случае, когда нанокомпозитная среда образована частицами с одинаковой формой, взаимодействием между которыми можно пренебречь, и лишь один из компонентов этой нанокомпозитной среды имеет нелинейно-оптический отклик, формулы (4.2,4.5) примут вид [148, 149]:

$$\chi_{eff,ijk}^{(2)} = f \mathcal{L}_i(\omega) \chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) \mathcal{L}_j(\omega_1) \mathcal{L}_k(\omega_2), \quad (4.6)$$

$$\chi_{eff,ijkl}^{(3)} = f \mathcal{L}_i(\omega) \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \mathcal{L}_j(\omega_1) \mathcal{L}_k(\omega_2) \mathcal{L}_l(\omega_3), \quad (4.7)$$

где f – объёмная доля (фактор заполнения) компонента нанокомпозитной среды, обладающего оптической нелинейностью, а $\mathcal{L}_i = (1 + L_i(\varepsilon_{1,ii} - \varepsilon_{2,ii})/\varepsilon_{2,ii})^{-1}$ – фактор локального поля (см. гл. 2). Эти результаты были также получены в работах [72, 150, 151] по аналогии с предложенным Н. Бломбергеном методом коррекции нелинейной восприимчивости за счёт локального поля [152–154].

Отметим, что основной интерес исследователей вызывал процесс самовоздействия света в такой среде и расчёты выполнялись для кубической нелинейной восприимчивости $\hat{\chi}^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$. Рассмотрим бинарную композитную среду, образованную компонентом a , который обладает оптической нелинейностью ($\chi_a^{(3)} \neq 0$), и оптически линейным компонентом b ($\chi_b^{(3)} = 0$). Как видно из рис. 4.1, увеличение эффективной нелинейной восприимчивости возможно, если материал с нелинейностью обладает меньшим показателем преломления по сравнению с другим материалом.

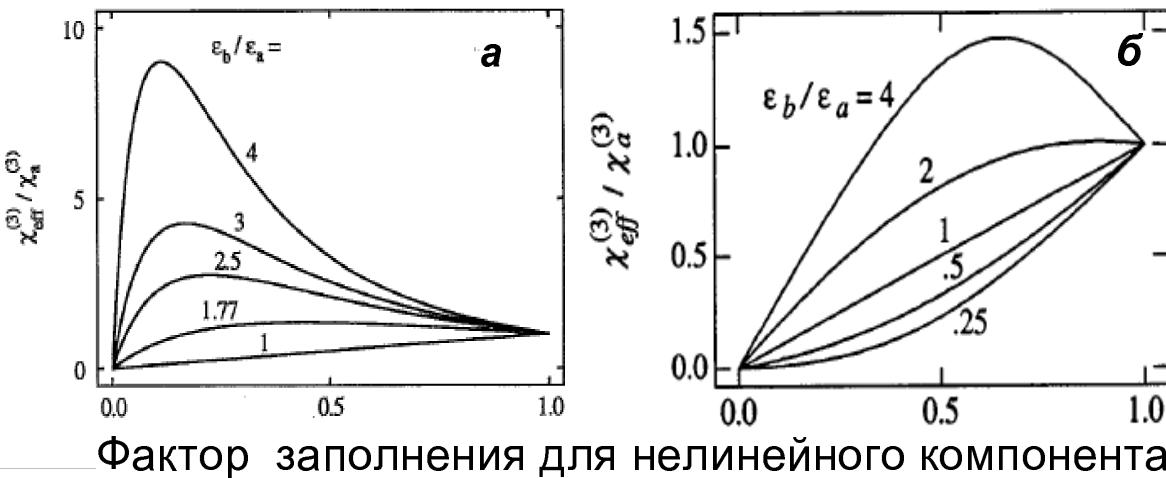


Рис. 4.1. Относительное увеличение нелинейной восприимчивости $\chi_{eff}^{(3)}/\chi_a^{(3)}$ для ламинарной структуры (а) [155] и геометрии Бруггемана (б) [156] при различных соотношениях диэлектрических проницаемостей $\varepsilon_b/\varepsilon_a$ в случае, когда только один из компонентов нанокомпозитной среды (компонент a) обладает оптической нелинейностью ($\chi_b^{(3)} = 0$).

В общем случае это справедливо и для других моделей эффективной среды ввиду того, что локальное поле в частицах с меньшей диэлектрической проницаемостью больше среднего поля в среде. Следует также отметить, что фактор локального поля в выражениях для эффективных восприимчивостей находится в третьей или четвертой степени, поэтому нелинейно-оптический отклик растет значительно быстрее возрастающего локального поля. Этим обстоятельством объясняется значительно более быстрый рост эффективной нелинейности с ростом контраста показателя преломления. Принципиально возможно увеличение нелинейности более чем на порядок.

Полученные результаты были проверены в экспериментах. Так, в работе [157] была исследована структура, образованная пятью чередующимися слоями диоксида титана толщиной 50 нм с показателем преломления $n = 2,2$ и нелинейно-оптического полимера *p*-фениленбензобистиазола (PBZT) толщиной 40 нм с $n = 1,8$ и нелинейной восприимчивостью значительно более высокой, чем в первом материале. В результате измерений методом *z*-сканирования был зафиксирован рост нелинейной восприимчивости при самовоздействии на 35% по сравнению с исходным PBZT; таким образом, нелинейная восприимчивость сформированного нанокомпозита превысила по своей величине восприимчивости образующих его мате-

риалов. Измерения эффективных показателей преломления и нелинейных восприимчивостей для нанокомпозитов, образованных пористым стеклом (пористость 28%, средний диаметр поры 4 нм), поры которого заполнялись различными жидкостями, продемонстрировали результаты, находящиеся в хорошем согласии с моделью Бруггемана; величины диэлектрических проницаемостей и кубичных восприимчивостей используемых жидкостей, однако, не позволили добиться увеличения нелинейно-оптического отклика исследуемых нанокомпозитов [156].

4.2. Эффективные нелинейные восприимчивости пористых полупроводников и диэлектриков: модель

Применим теперь развитые представления для моделирования нелинейно-оптических свойств пористого кремния и окисленного пористого кремния. Для этого мы, во-первых, проведем анализ свойств симметрии указанных сред, а, во-вторых, применяя подход, изложенный в п. 4.1., выполним оценку величин нелинейных восприимчивостей для указанных материалов.

4.2.1. Нелинейная восприимчивость кристаллического кремния

Прежде, чем перейти к изложению результатов, полученных для ПК, необходимо, вкратце напомнить нелинейно-оптические свойства c-Si.

4.2.1.1. Вторая гармоника

Кристаллический кремний, обладая кубической решеткой алмаза (кристаллографическая точечная группа симметрии $t\bar{3}m$ (O_h)), является центросимметричной средой. Следовательно, в дипольном приближении в объеме c-Si невозможна генерация ВГ. Тем не менее, в экспериментальной геометрии на отражение наблюдается сравнительно слабый сигнал ВГ, которая обусловлена как объемным квадрупольным (нелокальным), так и

поверхностным дипольным вкладами в нелинейную поляризацию на удвоенной частоте [158–162, 164]. Первый из этих вкладов имеет вид:

$$\mathbf{P}_2^Q(\mathbf{r}) = \widehat{\chi}_Q^{(2)} : \mathbf{E} \nabla \mathbf{E} , \quad (4.8)$$

где $\widehat{\chi}_Q^{(2)}$ – тензор квадратичной квадрупольной восприимчивости. Если в качестве осей взяты кристаллографические направления $\langle 100 \rangle$, то для кристалла с кубической симметрией ненулевыми будут только те компоненты тензора $\widehat{\chi}_Q^{(2)}$, в индексах которых одна и та же координата встречается чётное число раз. Выражение (4.8) можно переписать в виде [158, 161]:

$$P_{2,i} = (\delta - \beta - 2\gamma)(\mathbf{E} \nabla) E_i + \beta E_i (\nabla \cdot \mathbf{E}) + \gamma \nabla_i (\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}) + \xi E_i \nabla_i E_i , \quad (4.9)$$

где β, γ, δ и ξ – феноменологические постоянные, при этом первые три слагаемые описывают изотропный вклад в сигнал ВГ, а последнее – анизотропный. Анизотропный объёмный вклад в поле на частоте ВГ $E_{2, anis}$ для s - и p -поляризаций ВГ будет зависеть от угла поворота образца ψ и иметь вид:

$$E_{2, anis, s,p} \propto \xi(a^{s,p} + b_4^{s,p} \sin 4\psi + c_4^{s,p} \cos 4\psi) , \quad (4.10)$$

$$E_{2, anis, s,p} \propto \xi(a^{s,p} + b_2^{s,p} \sin 2\psi + c_2^{s,p} \cos 2\psi + b_4^{s,p} \sin 4\psi + c_4^{s,p} \cos 4\psi) , \quad (4.11)$$

$$E_{2, anis, s,p} \propto \xi(a^{s,p} + b_3^{s,p} \sin 3\psi + c_3^{s,p} \cos 3\psi) \quad (4.12)$$

для поверхностей (100) , (110) и (111) соответственно, где коэффициенты a, b и c зависят от поляризации и угла распространения падающего излучения основной частоты (см. [161]). Изотропный вклад одинаков для всех поверхностей:

$$E_{2, iso, s} = 0 , \quad (4.13)$$

$$E_{2, iso, p} \propto \gamma \sin \theta_2 (E_s^2 + E_p^2) , \quad (4.14)$$

где θ_2 – угол между нормалью к поверхности и направлением распространения излучения на частоте ВГ в среде.

Для поверхностного дипольного вклада можно записать:

$$\mathbf{P}_2^s = \widehat{\chi}_s^{(2)} : \mathbf{EE} \delta(z - z_0^+) , \quad (4.15)$$

где z_0^+ – координата границы раздела двух сред, а $\widehat{\chi}_s^{(2)}$ – тензор поверхностной дипольной нелинейности. В системе координат, связанной с кристаллографическими осями, выражение (4.15) для поверхности с ориентацией (111) будет иметь вид:

$$\mathbf{P}_2^s = \begin{pmatrix} P_{2,x}^s \\ P_{2,y}^s \\ P_{2,z}^s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial_{11} & -\partial_{11} & 0 & 0 & \partial_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \partial_{15} & 0 & -\partial_{15} \\ \partial_{31} & \partial_{31} & \partial_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_yE_z \\ 2E_xE_z \\ 2E_xE_y \end{pmatrix} , \quad (4.16)$$

где ∂_{ij} – некоторые постоянные. Для поверхностей с иными ориентациями матрицы в (4.16) примут вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \partial_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \partial_{15} & 0 & 0 \\ \partial_{31} & \partial_{31} & \partial_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{для ориентации (100)}) \quad (4.17)$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \partial_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \partial_{24} & 0 & 0 \\ \partial_{31} & \partial_{32} & \partial_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{для ориентации (110)}) . \quad (4.18)$$

Тогда дипольный поверхностный вклад в поле на частоте ВГ будет следующим:

$$E_{2,s,p}^s = \text{const} , \quad (4.19)$$

$$E_{2,s,p}^s \propto a^{s,p} + b_2^{s,p} \sin 2\psi + c_2^{s,p} \cos 2\psi , \quad (4.20)$$

$$E_{2,s,p}^s \propto a^{s,p} + b_3^{s,p} \sin 3\psi + c_3^{s,p} \cos 3\psi \quad (4.21)$$

для поверхностей (100), (110) и (111) соответственно.

Отметим, что для c-Si поверхностный и объёмный вклады оказываются сравнимы [160, 164]. Оценки, выполненные в работе [160], дают $|\partial_{11}| \sim 0,2|\xi|$. Вообще, разделение этих вкладов представляет собой непростую задачу [161, 162], поскольку при различных геометриях эксперимента в отклике на частоте ВГ одновременно присутствуют оба вклада (в уравнениях одновременно возникает линейная комбинация γ и одной из компонент $\chi_s^{(2)}$).

4.2.1.2. Третья гармоника

Генерация ТГ в c-Si разрешена в дипольном приближении, поэтому отклик на частоте ТГ обусловлен преимущественно объёмным процессом генерации ТГ. Величина $\chi_{1111}^{(3)}$ для c-Si составляет $2 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ [163].

Тензор кубичной нелинейной восприимчивости c-Si для ГТГ имеет только две различные ненулевые компоненты $\chi_{1111}^{(3)}$ и $\chi_{1122}^{(3)}$ [165]:

$$\widehat{\chi}_{Si}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) = \begin{pmatrix} \chi_{1111} & \chi_{1122} & \chi_{1122} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{1122} & \chi_{1111} & \chi_{1122} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{1122} & \chi_{1122} & \chi_{1111} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} \end{pmatrix}. \quad (4.22)$$

В системе координат, оси которой совпадают с кристаллографическими осями $\langle 100 \rangle$, проекция поляризации на частоте ТГ на ось i запишется как:

$$P_{3,i} = 3\chi_{1212}^{(3)}(\mathbf{E} \cdot \mathbf{E})E_i + \zeta E_i^3, \quad (4.23)$$

где $\zeta = \chi_{1111}^{(3)} - 3\chi_{1212}^{(3)}$ – нелинейная анизотропия c-Si (в изотропной среде $\zeta = 0$). Для c-Si с ориентациями поверхности (110) зависимости сигнала ТГ

от угла между поляризацией падающего излучения и осью [001] для случая геометрии „на отражение“ совпадают с зависимостями, полученными в гл. 3 (см. формулы (3.11, 3.12)).

4.2.2. Симметрия кубической восприимчивости двулучепреломляющего пористого кремния и окисленного пористого кремния

Для микро- и мезопористого кремния размеры пор и нанокристаллов, хотя и существенно превосходят характерные размеры кристаллической решетки, все же остаются много меньше, чем длина оптической волны. Поэтому представляется удобным анализировать оптические свойства таких нанокомпозитов, опираясь на представления о симметрии кристаллов. Разумеется, такой подход неприменим для анализа симметрии на межатомном уровне; более того, как свидетельствуют картины рентгеновской дифракции, поры не оказывают какого-либо существенного влияния на расположения атомов в кристаллической решетке (см. гл. 1). Однако для описания оптических свойств пористой среды данный подход представляется вполне оправданным и согласующимся с моделью эффективной среды [166].

Симметрия кубической решетки полностью задаётся тремя осями симметрии чётвёртого порядка, четырьмя осями симметрии третьего порядка, шестью осями симметрии второго порядка, девятью плоскостями симметрии и центром симметрии. Появление пор, распространяющихся вдоль осей [100] и [010], понижают симметрию, оставляя одну ось четвёртого порядка и четыре оси симметрии второго порядка, пять плоскостей симметрии и центр симметрии. Таким образом, мы имеем дело со средой, демонстрирующей свойства симметрии группы $4/mmm(D_{4h})$ (рис. 4.2) [167, 168]. Тензор кубической восприимчивости $\widehat{\chi}_{eff}^{(3)}$ с учетом дисперсии обладает пятью различными ненулевыми компонентами: $\chi_{eff, 1111}^{(3)}$, $\chi_{eff, 3333}^{(3)}$, $\chi_{eff, 1122}^{(3)}$, $\chi_{eff, 1133}^{(3)}$

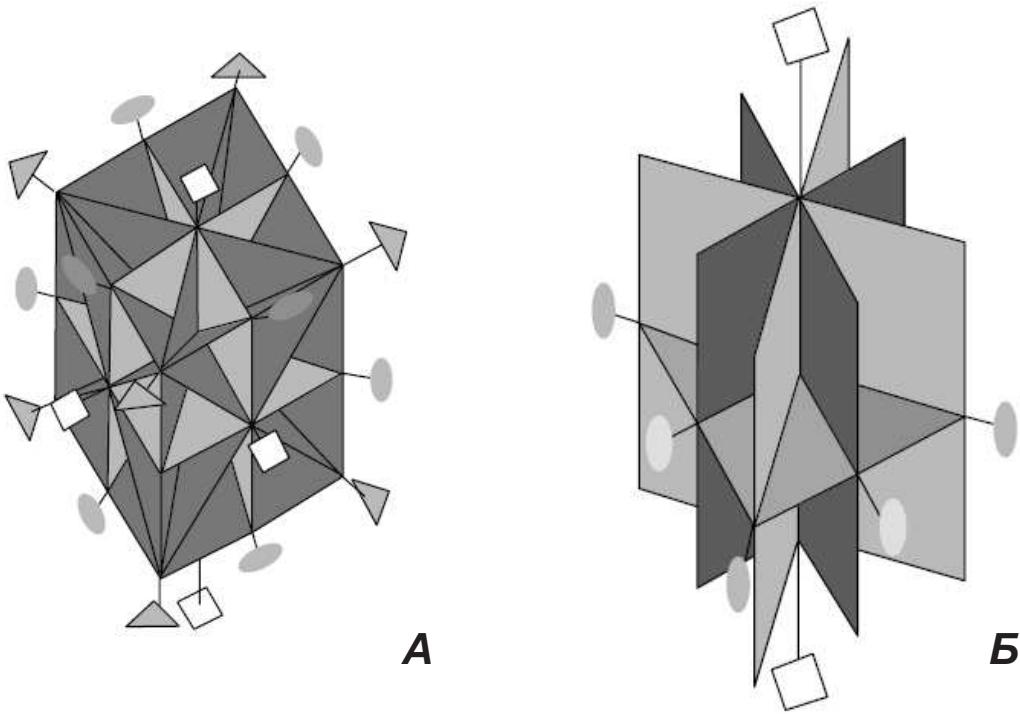


Рис. 4.2. Элементы симметрии, соответствующие группам симметрии $m3m$ (а) и $4/mmm$ (б).

и $\chi_{eff, 3311}^{(3)}$ имеет вид:

$$\widehat{\chi}_{eff}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) = \\ = \begin{pmatrix} \chi_{1111} & \chi_{1122} & \chi_{1133} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{1122} & \chi_{1111} & \chi_{1133} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{3311} & \chi_{3311} & \chi_{3333} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{3311} & 0 & 0 & \chi_{3311} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{3311} & 0 & 0 & \chi_{3311} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} \end{pmatrix}. \quad (4.24)$$

Аналогичное рассмотрение возможно и для двулучепреломляющего ОПК. Как было показано в гл. 1, ОПК на межатомном уровне проявляет свойства аморфного материала, т.е. он принадлежит предельной группе симметрии $\infty\infty m$ и обладает одним независимым компонентом $\chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1133}^{(3)} = \chi_{2233}^{(3)} = 1/3$, $\chi_{1111}^{(3)} = 1/3$, $\chi_{2222}^{(3)} = 1/3$, $\chi_{3333}^{(3)}$. Распространение пор вдоль кристаллографических направлений с-Si [100] и [010] по-

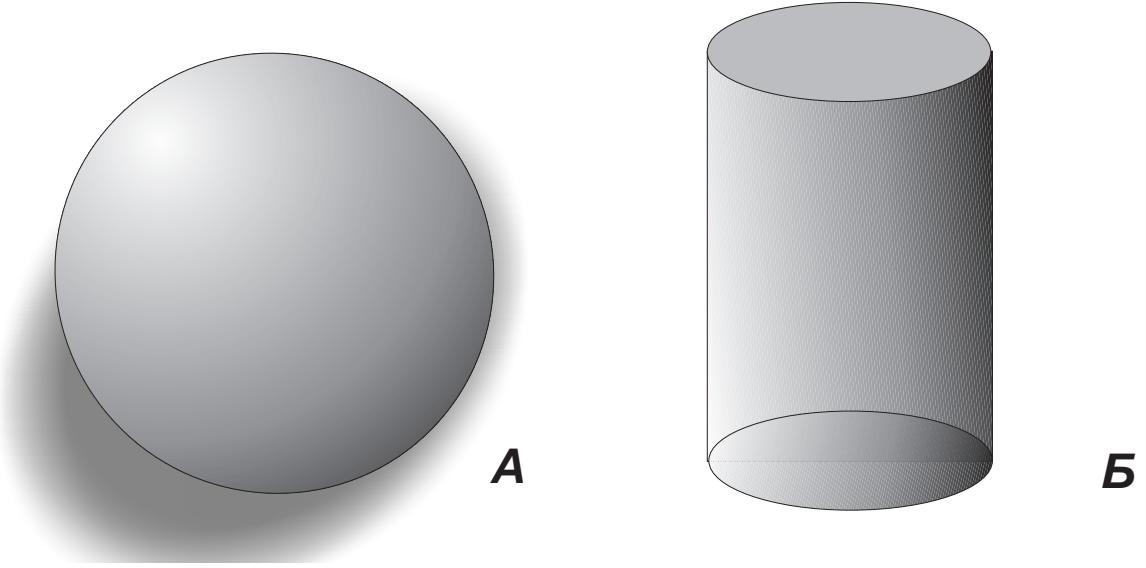


Рис. 4.3. Тела, соответствующие предельным группам симметрии $\infty\infty m$ (а) и ∞/mm (б).

нижает симметрию, выделяя направление [010] (рис. 4.3). Таким образом, двулучепреломляющий ОПК, полученный окислением (110) ПК, должен принадлежать предельной группе ∞/mm . Пренебрегая дисперсией ОПК, получим, что для этого материала тензор $\hat{\chi}_{eff}^{(3)}$ содержит три ненулевых независимых элемента (χ_{1122} , χ_{1133} и χ_{3333}) и имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \hat{\chi}_{eff}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega) = \\ = \left(\begin{array}{ccccccccc} 3\chi_{1122} & \chi_{1122} & \chi_{1133} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{1122} & 3\chi_{1122} & \chi_{1133} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \chi_{1133} & \chi_{1133} & \chi_{3333} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 & 0 & \chi_{1133} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{1122} & 0 & 0 & \chi_{1122} \end{array} \right). \quad (4.25) \end{aligned}$$

4.2.3. Оценки величин кубической восприимчивости двулучепреломляющего пористого кремния

Для оценки величин кубической восприимчивости ПК рассмотрим модель, с успехом применявшуюся нами для описания двулучепреломления в ПК (см. гл. 2). В ней считалось, что поры и кремниевые нанокристаллы представляют собой эллипсоиды вращения, оси которых параллельны направлению [001]. Введем оси координат, совпадающие с кристаллографическими осями $\langle 100 \rangle$. В этих координатах оптическая анизотропия будет обусловлена различием факторов локального поля $\mathcal{L}_1 = \mathcal{L}_2$ и \mathcal{L}_3 (индекс 3 соответствует направлению [001] – оптической оси). При расчете кубической восприимчивости можно пренебречь вкладом от заполненных воздухом пор, поскольку кубическая нелинейная восприимчивость воздуха намного меньше кубической нелинейной восприимчивости кремния ($1 \cdot 10^{-17}$ ед. СГС и $2 \cdot 10^{-10}$ ед. СГС соответственно [154]) и воспользоваться формулой (4.7). Таким образом, для двулучепреломляющего ПК получим следующие пять независимых элементов тензора $\widehat{\chi}_{eff}^{(3)}$:

$$\chi_{eff, 1111}^{(3)} = (1 - p)\mathcal{L}_1(3\omega)\mathcal{L}_1^3(\omega)\chi_{1111}^{(3)}, \quad (4.26)$$

$$\chi_{eff, 1122}^{(3)} = (1 - p)\mathcal{L}_1(3\omega)\mathcal{L}_1^3(\omega)\chi_{1122}^{(3)}, \quad (4.27)$$

$$\chi_{eff, 1133}^{(3)} = (1 - p)\mathcal{L}_1(3\omega)\mathcal{L}_1(\omega)\mathcal{L}_3^2(\omega)\chi_{1122}^{(3)}, \quad (4.28)$$

$$\chi_{eff, 3311}^{(3)} = (1 - p)\mathcal{L}_3(3\omega)\mathcal{L}_3(\omega)\mathcal{L}_1^2(\omega)\chi_{1122}^{(3)}, \quad (4.29)$$

$$\chi_{eff, 3333}^{(3)} = (1 - p)\mathcal{L}_3(3\omega)\mathcal{L}_3^3(\omega)\chi_{1111}^{(3)}, \quad (4.30)$$

где p – величина пористости ПК. Отметим, что этот результат полностью согласуется с результатами анализа симметрии тензора $\widehat{\chi}_{eff}^{(3)}$ (п. 4.2.2.).

Эти простые оценки, выполненные на основании модели эффективной среды, показывают, что с увеличением пористости величина эффективной кубической восприимчивости испытывает заметный спад. Учитывая рост анизотропии кремниевых нанокристаллов с увеличением пористости (см. гл. 2), можно ожидать различия величин компонент $\widehat{\chi}_{eff}^{(3)}$ на порядки (см. рис. 4.4).

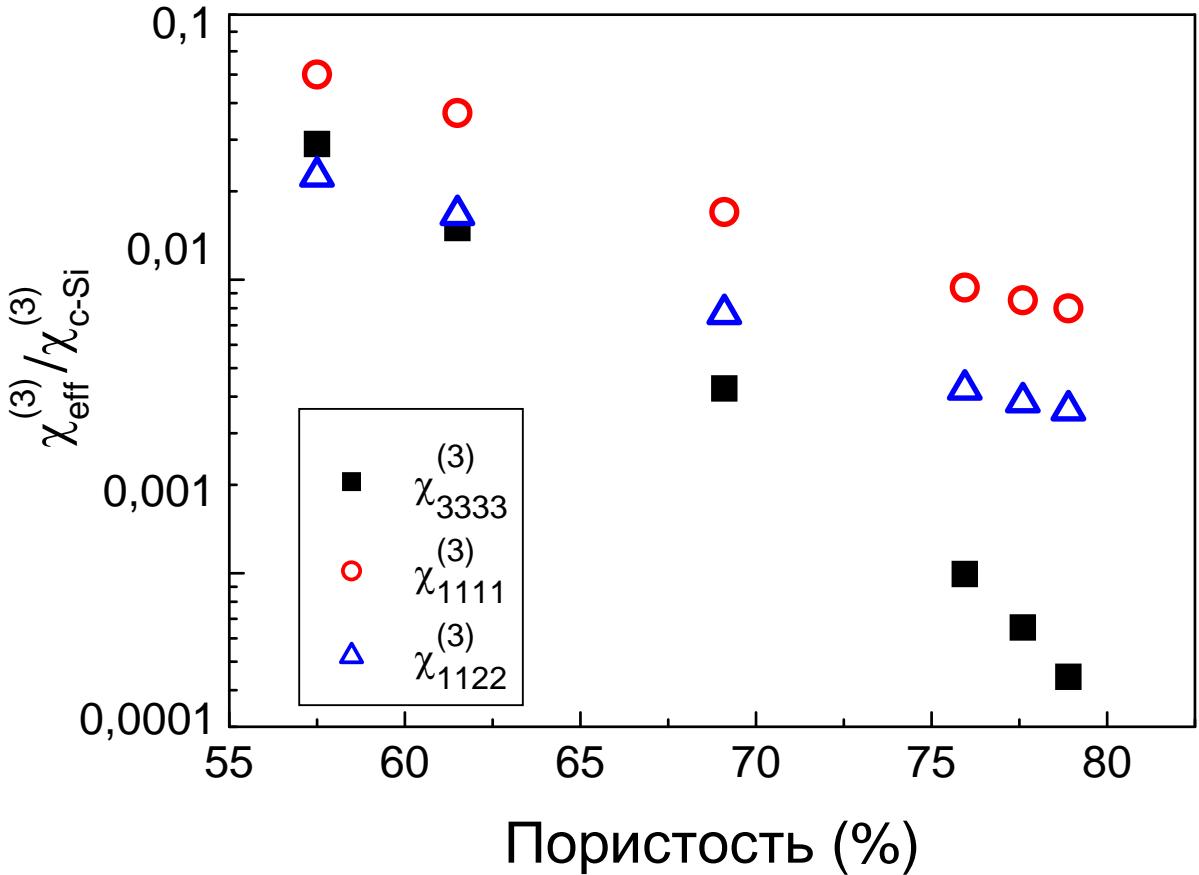


Рис. 4.4. Зависимость величин компонент $\widehat{\chi}_{eff}^{(3)}$ от пористости, рассчитанная в соответствии с моделью эффективной среды.

Аналогично, для ОПК пористости p получим три независимых компонента $\widehat{\chi}_{eff}^{(3)}$, связанные с кубической нелинейной восприимчивостью оксида кремния $\widehat{\chi}^{(3)}$ следующим образом:

$$\chi_{eff, 1122}^{(3)} = (1 - p)\mathcal{L}_1^4 \chi_{1122}^{(3)}, \quad (4.31)$$

$$\chi_{eff, 1133}^{(3)} = (1 - p)\mathcal{L}_1^2 \mathcal{L}_3 \chi_{1122}^{(3)}, \quad (4.32)$$

$$\chi_{eff, 3333}^{(3)} = (1 - p)3\mathcal{L}_3^4 \chi_{1122}^{(3)}, \quad (4.33)$$

кроме того, будет выполняться соотношение:

$$\chi_{eff, 1111}^{(3)} = 3\chi_{eff, 1122}^{(3)}. \quad (4.34)$$

Здесь мы пренебрегаем дисперсией показателей преломления и кубической восприимчивости в ОПК. Также отметим, что полученные результаты находятся в полном согласии с анализом симметрии тензора $\widehat{\chi}_{eff}^{(3)}$, сделанном в п. 4.2.2..

Подчеркнём, что все вышеприведенные выводы о природе тензора кубической нелинейной восприимчивости пористых сред получены на основании электростатического приближения эффективной среды и, безусловно, требуют экспериментальной проверки.

Отметим, что известные из литературы данные о кубической нелинейной восприимчивости пористого кремния отличаются определённой неполнотой. Измерения сигнала ТГ в свободной плёнке микропористого кремния дало величины $\chi^{(3)} \approx 0,5 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ [169], что на два порядка меньше величины $\chi^{(3)}$ для c-Si. Другая группа исследователей сообщала о достижении также в микропористом кремнии кубической восприимчивости $\sim 10^{-8}$ ед. СГСЭ [170]. Последний результат, однако, нельзя признать достоверным, поскольку он был получен не путём непосредственной регистрации сигнала ТГ, а из обработки измерений спектров фотолюминесценции в видимом диапазоне, возбуждаемой излучением с длиной волны 1,064 мкм. Между тем, подобное преобразование частоты излучения вверх было зарегистрировано при возбуждении излучением лазера на Ti:сапфире как в непрерывном, так и в фемтосекундном режимах [171], причем эффективность этого процесса нелинейным образом зависела от средней мощности (а не пиковой интенсивности) возбуждающего излучения; возможной причиной такого эффекта является двухступенчатый процесс возбуждения фотолюминесценции с заселение дефектных состояний в запрещенной зоне.

Четырёхволновые процессы в ПК исследовались также методами фотоиндуцированного просветления и поглощения с временным разрешением [172–174], двухфотонного поглощения [176–178], z-сканирования [179–182]. Оценки величины $Re\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$ для микропористого кремния различаются у различных исследователей: $1,2 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ [180], что меньше, чем аналогичная величина для c-Si ($7,9 \cdot 10^{-12}$ ед. СГСЭ [154]), $7,5 \cdot 10^{-9}$ ед. СГСЭ [179] и $-5,6 \cdot 10^{-8}$ ед. СГСЭ [181]. В последнем случае значительное увеличение нелинейности в ПК объясняется авторами

квантово-размерными эффектами, возникающими при локализации экситонов в нанопроволоках, что приводит к увеличению матричных элементов для оптических переходов между основным состоянием и экситонными уровнями.

4.3. Эффективные нелинейные восприимчивости пористых полупроводников и диэлектриков: эксперименты

Экспериментальное исследование проводилось на образцах ПК с различными ориентациями поверхности, пористостями и средним размером пор методом генерации ВГ и ТГ в геометриях „на проход“ и „на отражение“. В последнем случае наблюдался зеркально отраженный сигнал, рассеянного нелинейно-оптического сигнала зарегистрировано не было. Специально были исследованы случаи генерации гармоник в микро- и мезопористом кремнии. В экспериментах использовались лазеры на хром-форстерите (1,25 мкм, 60 фс, 25 МГц), Nd:YAG (1,06 мкм, 40 пс, 1 Гц) и ПГС, накачиваемый третьей гармоникой излучения Nd:YAG лазера (1,0...2,1 мкм, 3 нс, 10 Гц).

4.3.1. Генерация второй гармоники в микро- и мезопористом кремнии

Обратимся к результатам экспериментов по генерации гармоник в геометрии „на отражение“ в микропористом кремни, полученном травлением c-Si *p*- и *n*-типов с удельным сопротивлением $\rho = 0.1..10 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ и ориентациями поверхности (111) и (100) при плотности тока травления $j = 30 \text{ mA/cm}^2$. Пористости образцов составляли от 50 до 80%. Эксперименты выполнялись с использованием пикосекундного Nd:YAG лазера. Для всех образцов вне зависимости от ориентации подложки, её электрофизических параметров и условий травления наблюдалось существенное, более,

чем на порядок величины, падение сигнала ВГ в ПК по сравнению с сигналом в c-Si (см. рис. 4.5) [183].

Детальный анализ, выполненный впоследствии в эксперименте [164], показал, что для ПК квадратичная нелинейная восприимчивость ослабевает более, чем на два порядка по сравнению с c-Si. Отметим, что, как сообщалось в работе [186], сигнал ВГ в ПК, сравнимый с сигналом ВГ в c-Si наблюдался лишь после прогрева образцов ПК в вакууме, в результате которого происходила десорбция водорода, связывающего поверхностные состояния и уменьшающего поверхностные напряжения. Данный результат находится в хорошем соответствии с моделью эффективной среды, предсказывающей падение нелинейной восприимчивости. В то же время, как было показано дальнейших работах как нашей группы [185], так и других исследователей [164, 184], для ПК, изготовленного на кристаллической пластине с ориентацией поверхности (100), наблюдалось изменение вида ориентационных зависимостей сигнала ВГ: вместо характерной для c-Si четырёхкратной симметрии ориентационной зависимости для ПК возника-

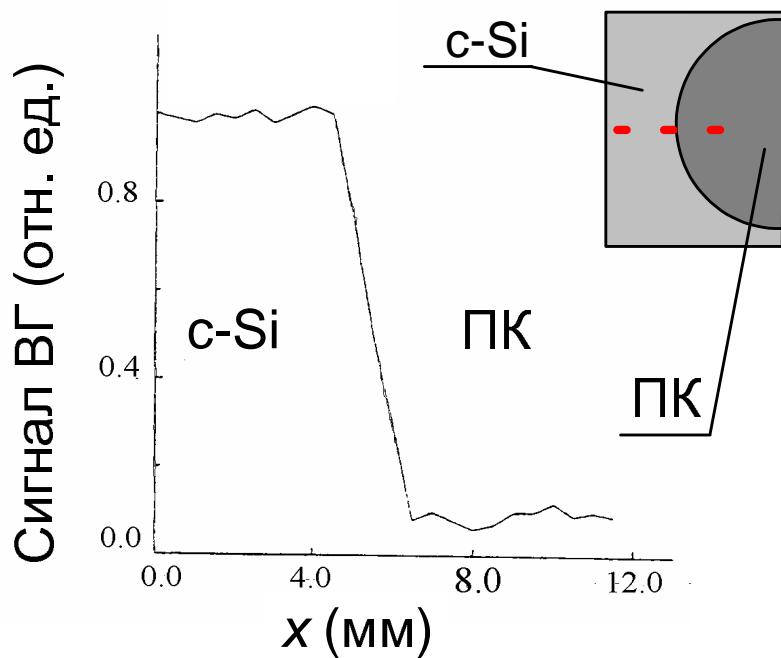


Рис. 4.5. Изменение сигнала ВГ при сканировании лазерного пятна по поверхности микропористого кремния: слева – область кристаллического кремния, справа – микропористого (схема приведена на врезке). Диаметр пятна составлял около 1 мм [183].

ла практически изотропная ориентационная зависимость. Эти результаты указывают на снижение как анизотропного объёмного, так и дипольного поверхностного вкладов во ВГ. Данный эффект обусловлен тем, что за счёт образования пор снижается число атомов кремния, участвующих в генерации гармоники. Кроме того, ПК остаётся средой с центром инверсии, для которой генерация ВГ запрещена в дипольном приближении. Наконец, можно предположить, что ещё одна причина изотропной зависимости сигнала ВГ связана с преимущественным ростом пор вдоль кристаллографического направления [100], т.е. по нормали к поверхности, что должно привести к относительному увеличению компоненты $\chi_{Q, 3333}^{(2)}$, ответственной за нормальную к поверхности компоненту нелинейной поляризации, и уменьшению компонент $\chi_{Q, 1133}^{(2)}$ и $\chi_{Q, 1111}^{(2)}$ (индекс 3 соответствует нормали к поверхности). Однако, именно для микропористого кремния ориентация пор по кристаллографическим направлениям выдерживается не очень строго, а в образце ПК не наблюдается сколько-нибудь заметной оптической анизотропии; это не позволяет считать, что данный фактор играет важную роль в ориентации вектора нелинейной поляризации.

ПК обладает весьма развитой поверхностью, поэтому можно было было ожидать гигантского роста поверхностного вклада в сигнал ВГ. Однако характерные размеры нанокристаллов в микропористом кремнии составляют единицы нанометров, поэтому происходит деструктивная интерференция волн ВГ, излучаемых поверхностями нанокристаллов [164, 186]. Тем не менее, с увеличением размеров нанокристаллов (т.е. в мезопористом кремнии) можно ожидать исчезновения деструктивной интерференции и увеличения сигнала ВГ.

Действительно, в мезопористом кремнии, размеры пор которого составляют десятки нанометров, генерация ВГ существенным образом отличается от генерации ВГ в микропористом кремнии (см. рис. 4.6). Отметим рост сигнала ВГ в мезопористом кремнии на два порядка по сравнению с c-Si и изменение вида ориентационной зависимости ВГ. Особенно значителен

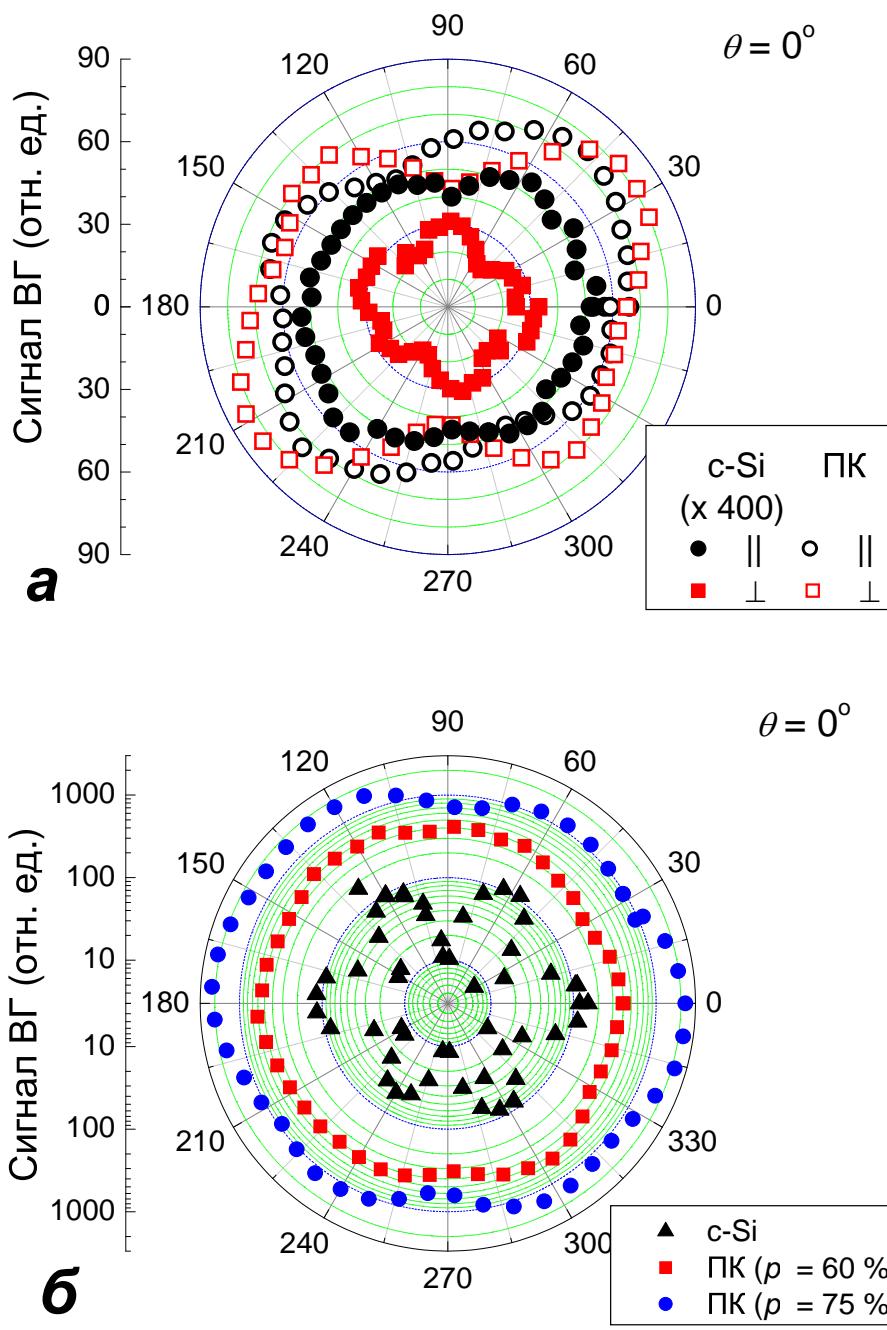


Рис. 4.6. Ориентационные зависимости сигнала ВГ для кристаллического кремния и полученного на нём мезопористого кремния. ВГ регистрировалась в геометрии „на отражение“ при нормальном падении на образец излучения фемтосекундного лазера на хром-форстерите. а) Ориентация поверхности (110). Сигналы ВГ для кристаллического (■, ●) и мезопористого (□, ○) кремния. ВГ поляризована параллельно (●, ○) и перпендикулярно (■, □) поляризации основной частоты. Сигнал ВГ для с-Si увеличен в 400 раз. б) Ориентация поверхности (111). Сигналы ВГ для кристаллического (▲) и мезопористого кремния с пористостями $p = 60\%$ (■) и $p = 75\%$ (●). ВГ поляризована параллельно поляризации основной частоты.

рост сигнала ВГ в случае, когда она поляризована перпендикулярно излучению основной частоты. Интересно, что сигнал ВГ увеличивается с ростом пористости, вопреки предсказаниям, основанным на модели эффективной среды (см. п. 4.2.3.). Следует также отметить и определённую „изотропизацию“ ориентационных зависимостей для мезопористого кремния, особенно наглядно проявляющуюся для кремния с ориентацией поверхности (111).

Полученные результаты указывают на то, что в мезопористом кремнии происходит увеличение как изотропного, так и анизотропного сигналов ВГ по сравнению с c-Si. Отметим, что для c-Si в случае нормального падения изотропные части как объёмного квадрупольного, так и поверхностного дипольного вкладов должны быть нулевыми (см. формула (4.14) и более подробный анализ в [161]).

Для объяснения полученных результатов следует принять во внимание несколько факторов, обусловленных тем, что рассматриваемая нами среда не является, в отличие от кристаллического кремния, непрерывной средой:

- 1) Увеличение поверхности и, как следствие, рост поверхностного вклада во ВГ. При этом следует учесть, что поры распространяются не по нормали к поверхности, что приведет к ненулевому поверхностному дипольному сигналу ВГ даже при падении излучения по нормали.
- 2) Рост объёмного квадрупольного вклада. Одной из его причин может быть локальное увеличение ∇E на границах нанокристаллов. Вновь следует обратить внимание на то, что направление распространения волны внутри каждой наночастицы может отличаться от направления падения излучения.
- 3) Размеры наночастиц много меньше длины волны (10...50 нм), однако, в отличие от микропористых сред, размеры частиц необходимо принимать во внимание. При анализе необходимо учитывать излучения частицами не только при дипольном, но и при квадрупольном нелинейном рассеянии. При этом не происходит полной взаимной компенсации волн из разных точек пространства и становится необходимо учитывать фазовые соотно-

шения между волнами и их интерференцию, приводящую к неоднородному перераспределению поля.

Качественно идею о том, что неоднородность поля волны может привести к росту эффективности генерации ВГ, можно изложить следующим образом [187]. Рассмотрим локальное поле в точке \mathbf{r} :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = [1 + \delta(\mathbf{r})]\mathbf{E}_a , \quad (4.35)$$

где \mathbf{E}_a – среднее поле в среде, а $\delta(\mathbf{r})$ – его относительная вариация; очевидно, $\langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = 0$. Находя средний квадрат поля, получим:

$$\langle \mathbf{E}^2 \rangle = [1 + 2\langle \delta(\mathbf{r})^2 \rangle]\mathbf{E}_a^2 . \quad (4.36)$$

Таким образом, чем выше отклонение поля в каждой точке от средней величины поля, тем большего сигнала гармоники можно ожидать.

Отметим, что рассеяние во ВГ сферической частицей подробно рассмотрено в работе [188]. Учёт коллективных эффектов рассеяния выполнен в работе [189] в приближении независимых рассеивателей и диффузном приближении; оба эти приближения не соответствуют случаю ПК. Насколько нам известно, анализ нелинейного рассеяния частицами анизотропной формы не проводился.

Необходимость принимать во внимание все указанные выше факторы в сильной степени усложняет анализ генерации ВГ в кремниевых наноструктурах. Этих затруднений отчасти лишен дипольно разрешённый процесс генерации ТГ.

4.3.2. Генерация третьей гармоники в микро- и мезопористом кремнии

Метод генерации ТГ широко применяется для анализа структурных изменений в приповерхностной области кремния, вызванных, в частности, ионной имплантацией и облучением лазерными импульсами [190–192]. Отметим также, что при циркулярной поляризации накачки ТГ оказывается

чувствительной к нелинейно-оптической анизотропии [192]. В частности, в изотропной среде при накачке циркулярно-поляризованной волной ТГ отсутствует.

В том случае, когда излучение основной частоты поляризовано вдоль кристаллографической оси [001], сигналы ТГ будут пропорциональны $(\chi_{1111}^{(3)})^2$ для c-Si с ориентацией поверхности (110) и $(\chi_{3333}^{(3)})^2$ для ПК, полученного его травлением. При накачке циркулярно-поляризованной волной сигнал ТГ будет иметь вид для c-Si и ПК соответственно:

$$I_{TH, circ}^{c-Si} \propto \frac{5}{16} \zeta^2, \quad (4.37)$$

$$I_{TH, circ}^{PS} \propto \frac{1}{4} \left[\left(\frac{1}{2} \chi_{1111}^{(3)} + \frac{3}{2} \chi_{1122}^{(3)} - 3 \chi_{1133}^{(3)} \right)^2 + \left(3 \chi_{3311}^{(3)} - \chi_{3333}^{(3)} \right)^2 \right]. \quad (4.38)$$

Сканирование по поверхности мезопористого кремния (пористость около 75%), изготовленного на c-Si с ориентацией поверхности (110) и $\rho = 1,5 \dots 3 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ при плотности тока $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ (рис. 4.7), аналогичное представленному на рис. 4.5, свидетельствует о заметном (в 40 раз) росте эффективности генерации ТГ в мезопористом кремнии по сравнению с c-Si. Ещё более значительный рост (в 250 раз) наблюдается при использовании для накачки циркулярно поляризованного излучения.

Соотношение величин сигналов ТГ в c-Si для линейной и циркулярной поляризаций позволяет нам оценить отношение $|\zeta| / |\chi_{1111}^{(3)}|$, которое оказывается равным $0,4 \pm 0,05$ (измерения работы [143] дали величину $0,52 \pm 0,05$). Для анализа соотношения величин $\chi_{3333}^{(3), PS}$ и $\chi_{1111}^{(3), c-Si}$ необходимо также учесть изменения коэффициента отражения R при переходе с c-Si на ПК ($n = 3,42$ и $n = 1,54$ соответственно) и фактора $(1 - R)^3 R$, которому пропорционален сигнал ТГ [162]. Тогда получим:

$$\left| \chi_{3333}^{(3), PS} \right| / \left| \chi_{1111}^{(3), c-Si} \right| \approx 9,5. \quad (4.39)$$

Отметим две особенности. Во-первых, соотношение (4.39) невозможно получить в рамках модели эффективной среды, поскольку в соответствии

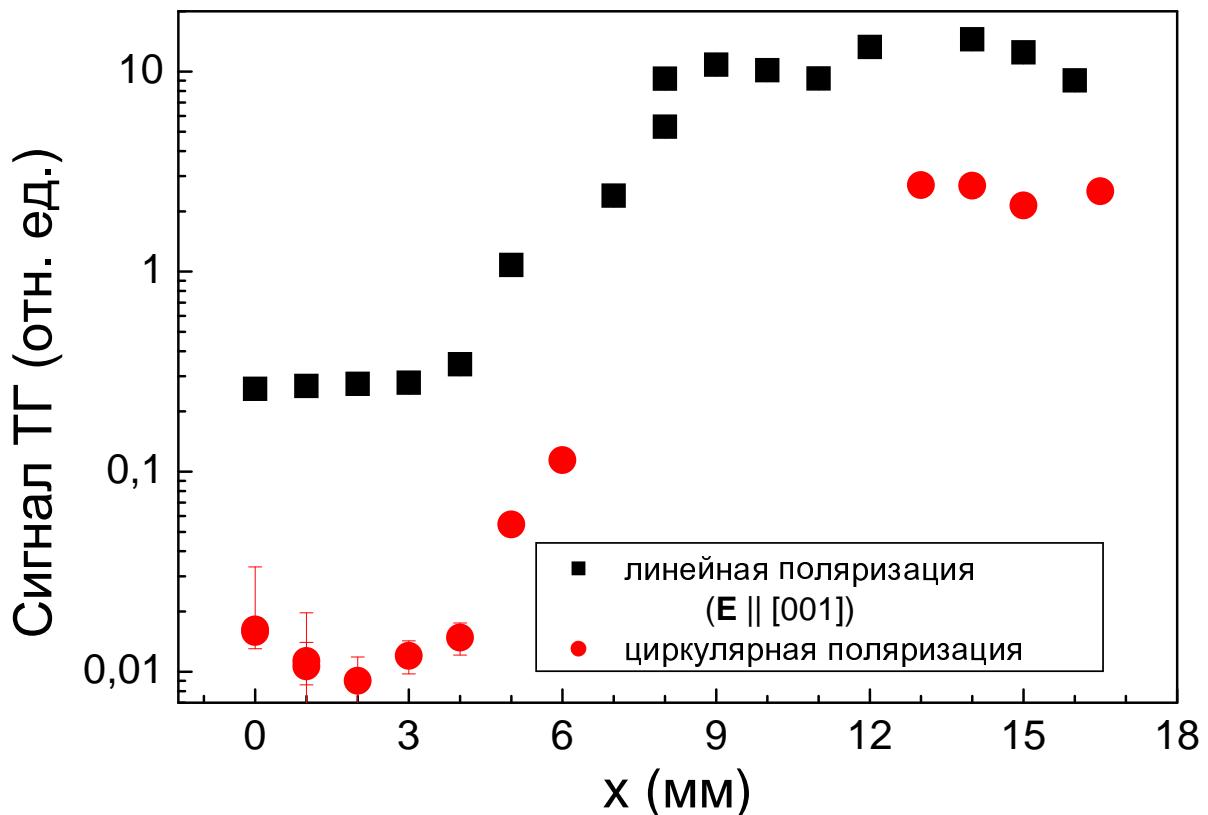


Рис. 4.7. Изменение сигнала ТГ при сканировании лазерного пятна по поверхности образца с ориентацией поверхности (110): слева – область кристаллического кремния, справа – мезопористого кремния при накачке ТГ излучением Nd:YAG лазера, поляризованным линейно вдоль оси [001] (■) и циркулярно (●). Диаметр пятна составлял около 1 мм.

с ней эффективная нелинейная восприимчивость пористой среды всегда будет меньше нелинейной восприимчивости объемного материала. Во вторых, тот факт, что для циркулярно поляризованной накачки наблюдается больший рост сигнала в ПК, чем для линейно поляризованной, указывает на то, что увеличение поля вдоль оси $[1\bar{1}0]$ больше, чем вдоль оси [001]. Этот результат по крайней мере качественно соответствует распределению полей в сплюснутом сфероиде, ось вращения которого совпадает с направлением [001].

Добавим также, что рост сигнала ТГ в мезопористом кремнии по сравнению с c-Si наблюдается не только в двулучепреломляющих слоях ПК, но и в ПК, полученного с использованием на подложек с иной (в том числе высокосимметричной) кристаллографической ориентацией поверхности. Так, на рис. 4.8 приведены величины сигналов ТГ для образов ПК, изготовлен-

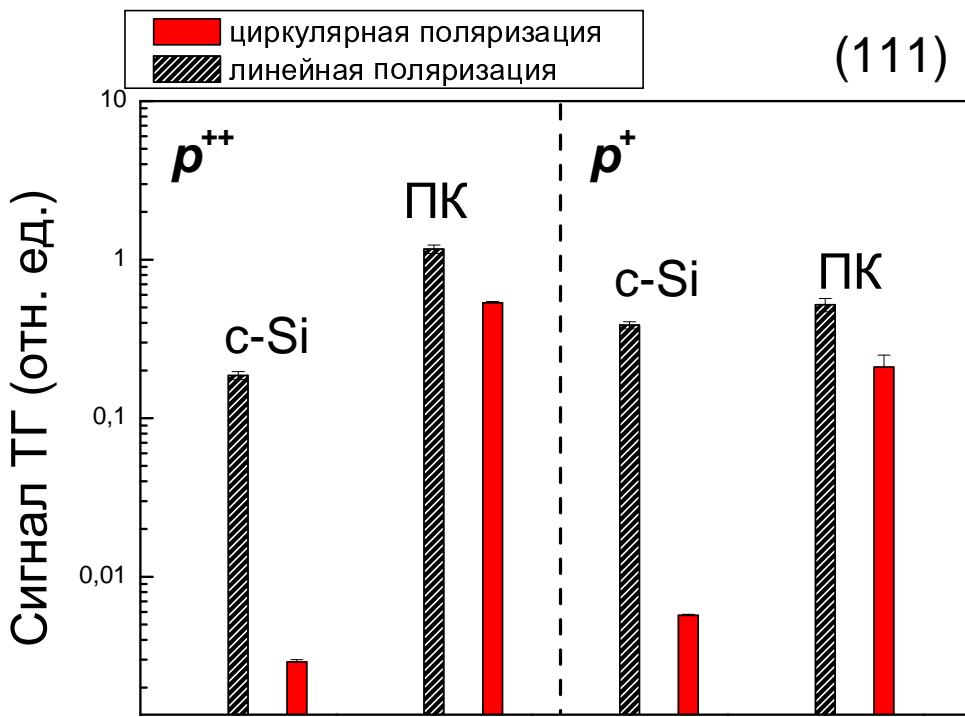


Рис. 4.8. Величины сигнала ТГ для c-Si и ПК (левая панель соответствует p^{++} -типу, правая – p^+ -типу исходной кремниевой пластины) при накачке излучением Nd:YAG лазера, поляризованным линейно вдоль оси [001] и циркулярно.

ленного на c-Si p^{++} – и p^+ – типов (удельное сопротивление 5 и 30 мОм·см соответственно) с ориентацией поверхности (111), ток травления составлял 50 мА/см², время травления составляло 600 с. Как видно, ПК отличается большим сигналом ТГ, чем c-Si, при этом для циркулярно поляризованного излучения накачки сигнал ТГ растет сильнее, чем для линейно поляризованного. Интересно отметить, что в случае исходной пластины p^{++} -типа этот рост оказывается сильнее, чем для исходной пластины p^+ -типа. Этот факт, по-видимому, связан с различием в пористостях слоёв ПК и, главное, в размерах пор и нанокристаллов в ПК, полученных на подложках с различным уровнем легирования: в первом случае их размер больше, чем во втором [15].

Поляризационные зависимости сигнала ТГ для мезопористого кремния различных степеней пористости (см. табл. 4.1), изготовленного на кремнии p^{++} типа (удельное сопротивление $\rho = 3\text{м}\Omega \cdot \text{см}$) с ориентацией поверхности (110), приведены на рис. 4.9, для сравнения также показаны поляризационные зависимости ТГ для c-Si. Поляризационные зависимости сигнала ТГ для микропористого кремния приведены на рис. 4.10.

Таблица 4.1. Режимы изготовления и параметры образцов мезо- и микропористого кремния, использованных в экспериментах по генерации ТГ в геометрии „на отражение“ [187].

№	Удельное сопротивление подложки	Плотность тока травления	Электролит (соотношение HF:C ₂ H ₅ OH)	Пористость (±5%)	(n _o + n _e)/2 (±0,01)	Δn = n _o - n _e
1	3 мОм·см	25 mA/cm ²	1:1	65 %	1,74	0,08 ± 0,02
2	3 мОм·см	50 mA/cm ²	1:1	75 %	1,54	0,13 ± 0,02
3	3 мОм·см	100 mA/cm ²	1:1	82 %	1,50	0,15 ± 0,02
4	10 Ом·см	50 mA/cm ²	2:1	70 %	1,61	0,005 ± 0,002

Интенсивность *s*-поляризованной ТГ существенно возрастает для мезопористого кремния по сравнению с c-Si, причём эффективность генерации ТГ увеличивается с ростом пористости. Для слоев высокой пористости сигнал ТГ приблизительно в 20 раз выше, чем для c-Si. Более того, относительный рост эффективности ТГ ещё выше (в 50 раз), если образец расположен таким образом, что ось [110] совпадает с *s*-поляризацией, что указывает на сильную анизотропию нелинейного отклика. С другой стороны, для *p*-поляризованной ТГ максимальный фактор роста её сигнала в мезопористом кремнии по сравнению с c-Si составляет 4. Напротив, микропористый кремний, изготовленный на подложке *p*-типа с низким уровнем легирования ($\rho = 10 \text{ мОм} \cdot \text{см}$) демонстрирует заметное падение сигнала ТГ при том, что вид поляризационной зависимости остаётся тем же, что и в случае c-Si. К сожалению, вид поляризационных зависимостей сигнала ТГ не позволяет надёжно определить соотношение между компонентами тензора $\chi_{eff}^{(3)}$.

Увеличение эффективности генерации ТГ и изменение соотношения интенсивностей *p*- и *s*-поляризованной ТГ не может быть сведено исключительно к тривиальному изменению факторов Френеля. Действительно, образование пор в кремнии понижает показатель преломления формируемой среды, однако, различия в коэффициентах пропускания и отражения не столь велики (фактор $(1 - R)^3 R$, входящий в выражение для сигнала

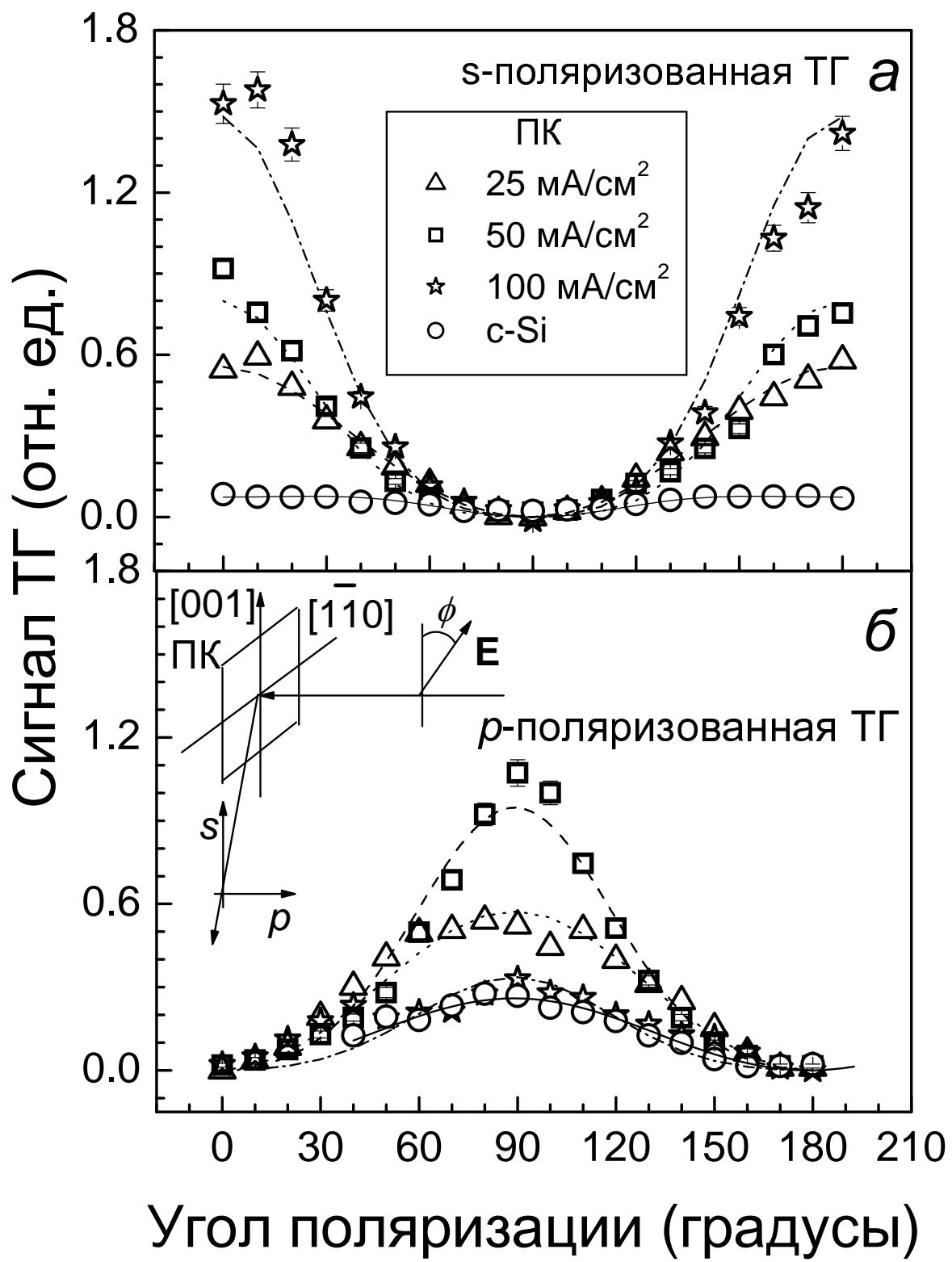


Рис. 4.9. Поляризационные зависимости ТГ для образцов ПК разных пористостей и c-Si: а) *s*-поляризованный ТГ и б) *p*-поляризованный ТГ. На врезке приведена схема эксперимента. Угол поляризации 0° соответствует *s*-поляризации, совпадая с кристаллографическим направлением [001] [187].

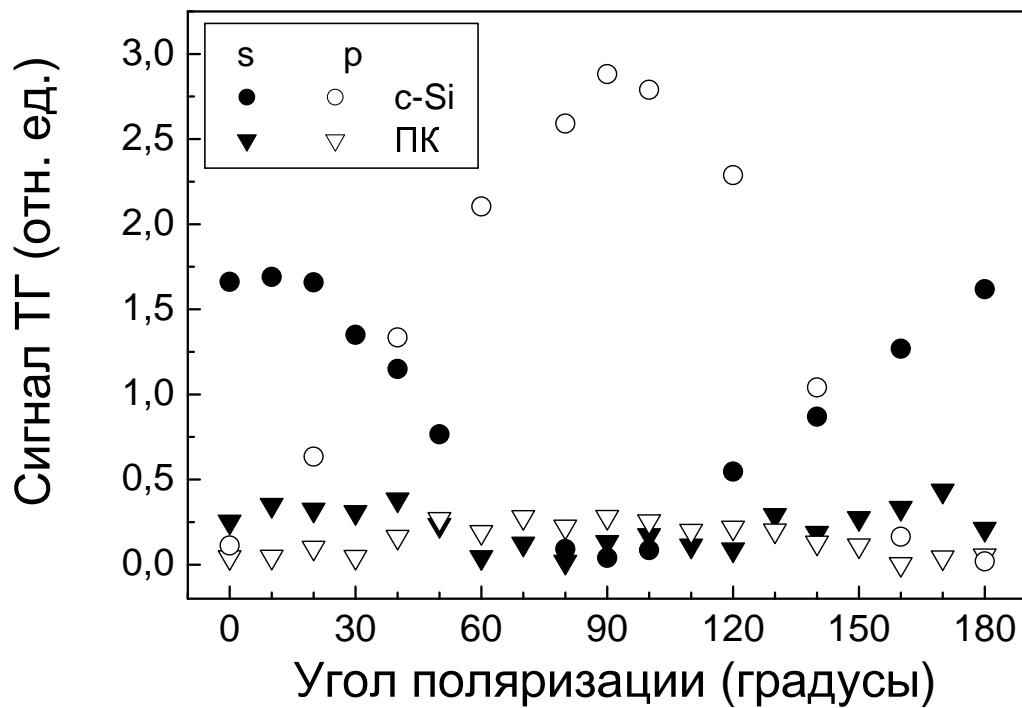


Рис. 4.10. Поляризационные зависимости ТГ для образца микропористого кремния [187].

ТГ [162], различается для образцов с $p = 65\%$ и $p = 82\%$ в 1,65 раза), чтобы объяснить существенное увеличение сигнала ТГ с ростом пористости. Важно отметить, что для микро- и мезопористого образцов, обладающих приблизительно одинаковой пористостью и, следовательно, показателями преломления и факторами локального поля, эффективность генерации ТГ различается столь существенно.

Информацию о соотношениях компонент тензора $\hat{\chi}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ можно извлечь из ориентационных зависимостей сигнала ТГ в геометрии „на прохождение“, накачиваемой излучением ПГС (см. гл. 3). Имеет смысл рассматривать диапазон длин волн вдали от синхронизма, в нашем случае 1,1 ... 1,5 мкм. Данный анализ требует учёта расстроек волновых векторов, которые, однако, хорошо известны, поскольку известны величины показателей преломления.

Рис. 4.11 представляет типичную ориентационную зависимость для монокристаллической кремниевой подложки с удельным сопротивлением $\rho = 3$ мОм·см и ориентацией поверхности (110). Данная зависимость аппроксимирована кривой по формуле (3.18), что позволило определить соотноше-

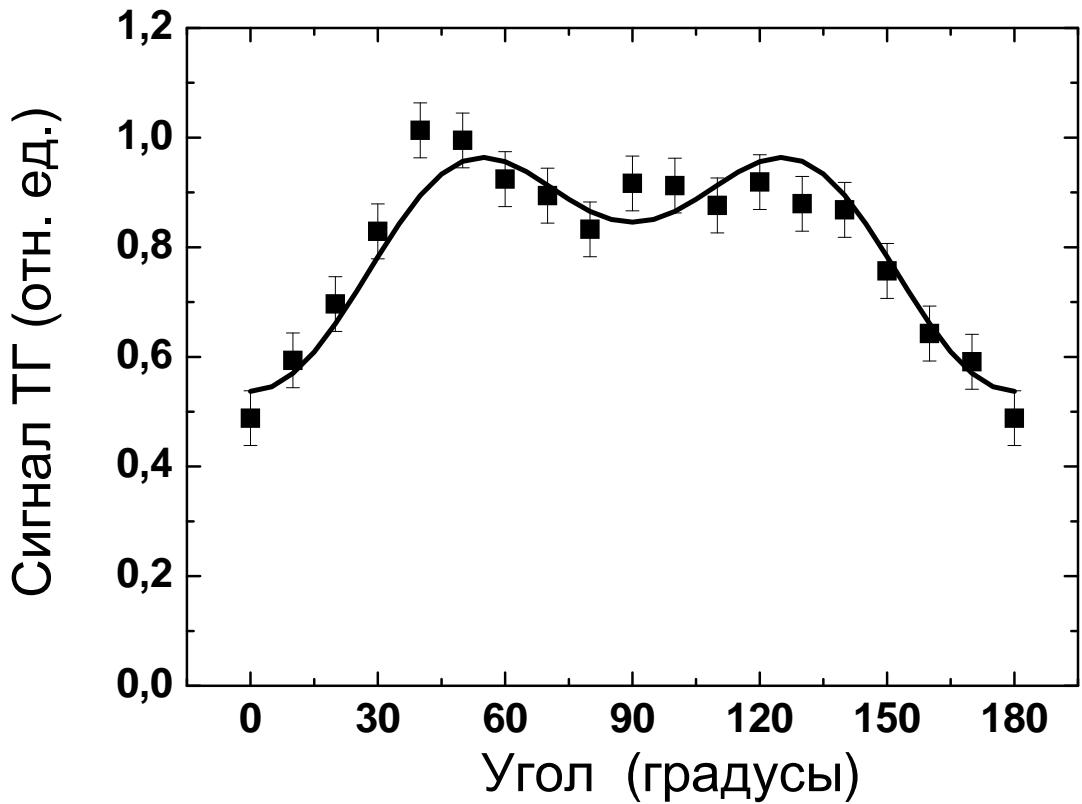


Рис. 4.11. Ориентационная зависимость интенсивности третьей гармоники (длина волны излучения накачки 1,215 мкм) для c-Si с $\rho = 3 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ и ориентацией поверхности (110). Экспериментальная зависимость аппроксимирована теоретической кривой по формуле (3.15).

ние $\chi_{1122}^{(3)}/\chi_{1111}^{(3)} = 0,45 \pm 0,05$ (длина волны излучения накачки 1,1...1,5 мкм). Данный результат хорошо согласуется с измерениями, сделанными в работе [143]. Были также измерены ориентационные зависимости для образцов А, В и D (см. п. 3.2.2.) вдали от синхронизма. Результаты для образца D представлены на рисунке 4.12. Для остальных образцов наблюдались аналогичные ориентационные зависимости.

Как видно из рис. 4.12, форма ориентационных зависимостей для третьей гармоники существенно зависит от длины волны накачки, что обусловлено конкуренцией четырех слагаемых в (3.15), отвечающих за различные геометрии взаимодействия обычновенной и необыкновенной волн в процессе генерации ТГ. С изменением длины волны излучения накачки меняется фазовая расстройка Δk , что обуславливает изменение величин соответствующих слагаемых в (3.15). Однако при этом соотношение между сигналами ТГ при 90° и 0° (см. (3.18)), определяющее соотношение компонент

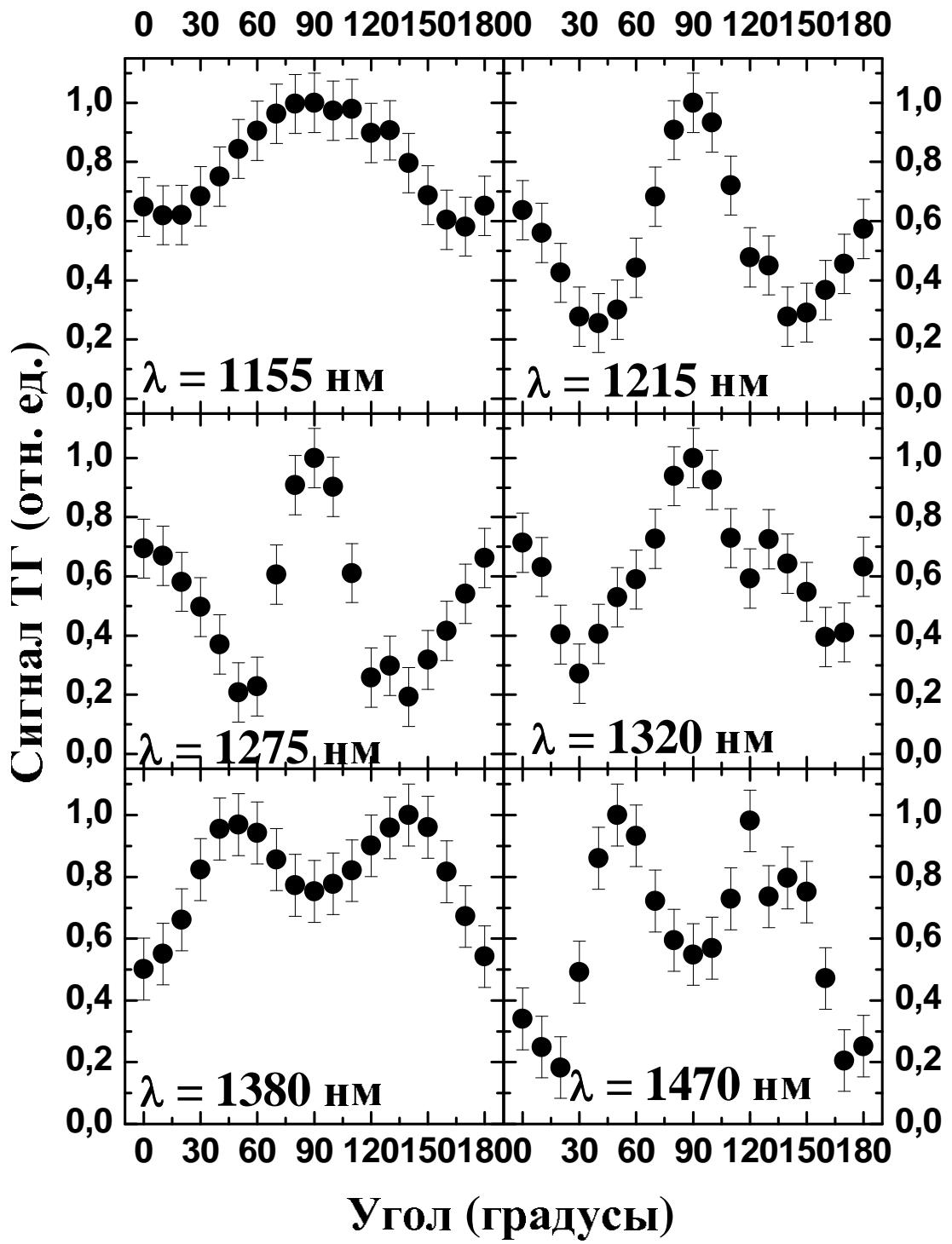


Рис. 4.12. Ориентационные зависимости интенсивности третьей гармоники для различных длин волны излучения накачки для образца D ($\rho = 3 \text{ мОм} \cdot \text{см}$, $j = 100 \text{ мА}/\text{см}^2$).

тензора кубичной восприимчивости

$$r = (\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)})/\chi_{3333}^{(3)}, \quad (4.40)$$

остается почти постоянным для одного и того же образца, но разных длин волн накачки. Это свидетельствует о слабой дисперсии кубичной воспри-

Таблица 4.2. Плотности токов травления, пористость и значения r , измеренные экспериментально в экспериментах по генерации ТГ в геометрии „на прохождение“ и рассчитанные по модели Бруггемана [193].

Образец	Плотность тока травления	Пористость	Соотношение r , определенное в эксперименте	Соотношение r , рассчитанное по модели Бруггемана
c-Si	—	—	$2,35 \pm 0,15$	—
A	25 mA/cm ²	43 %	$2,55 \pm 0,15$	3,19
B	50 mA/cm ²	53 %	$3,0 \pm 0,2$	4,03
D	100 mA/cm ²	64 %	$3,3 \pm 0,2$	7,57

имчивости в исследуемом диапазоне длин волн. Значения r для образцов A, B и D, а также c-Si ($\chi_{3333}^{(3)} = \chi_{1111}^{(3)}$) представлены в табл. 4.2.

Как видно из табл. 4.2 экспериментально измеренное соотношение увеличивается при увеличении пористости. Такую же тенденцию имеют значения, рассчитанные по модели Бруггемана, что согласуется с предположением о модификации тензора при анизотропном наноструктурировании, сделанном выше. Однако согласие эксперимента с моделью является только качественные. В эксперименте было зарегистрировано увеличение соотношения r в 1,09, 1,28 и 1,4 раза для образцов A, B и D соответственно, в то время как модель Бруггемана предсказывает рост в 1,36, 1,71 и 3,2 раза в этих случаях.

Обратимся теперь к анализу ориентационных зависимостей сигнала ТГ, генерируемой при отражении от поверхности мезопористого кремния (ориентация поверхности исходной пластины c-Si (110)). Эксперимент выполнялся с помощью лазера на кристалле хром-форстерита, излучение которого, падающее по нормали к поверхности, фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 5 см, генерируемая ТГ, собираемая той же линзой, отводилась на детектор с помощью дихроичного делителя (рис. 4.13д). Используемые образцы обладали достаточной толщиной (около 40 мкм), что позволило не учитывать интерференционные эффекты в плёнке ПК. Как видно из рис. 4.13а, 4.13б, сигнал ТГ, генерируемой ПК, существенно пре-

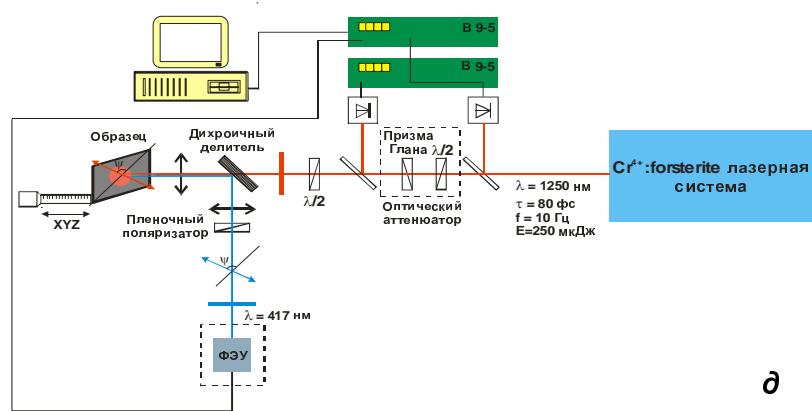
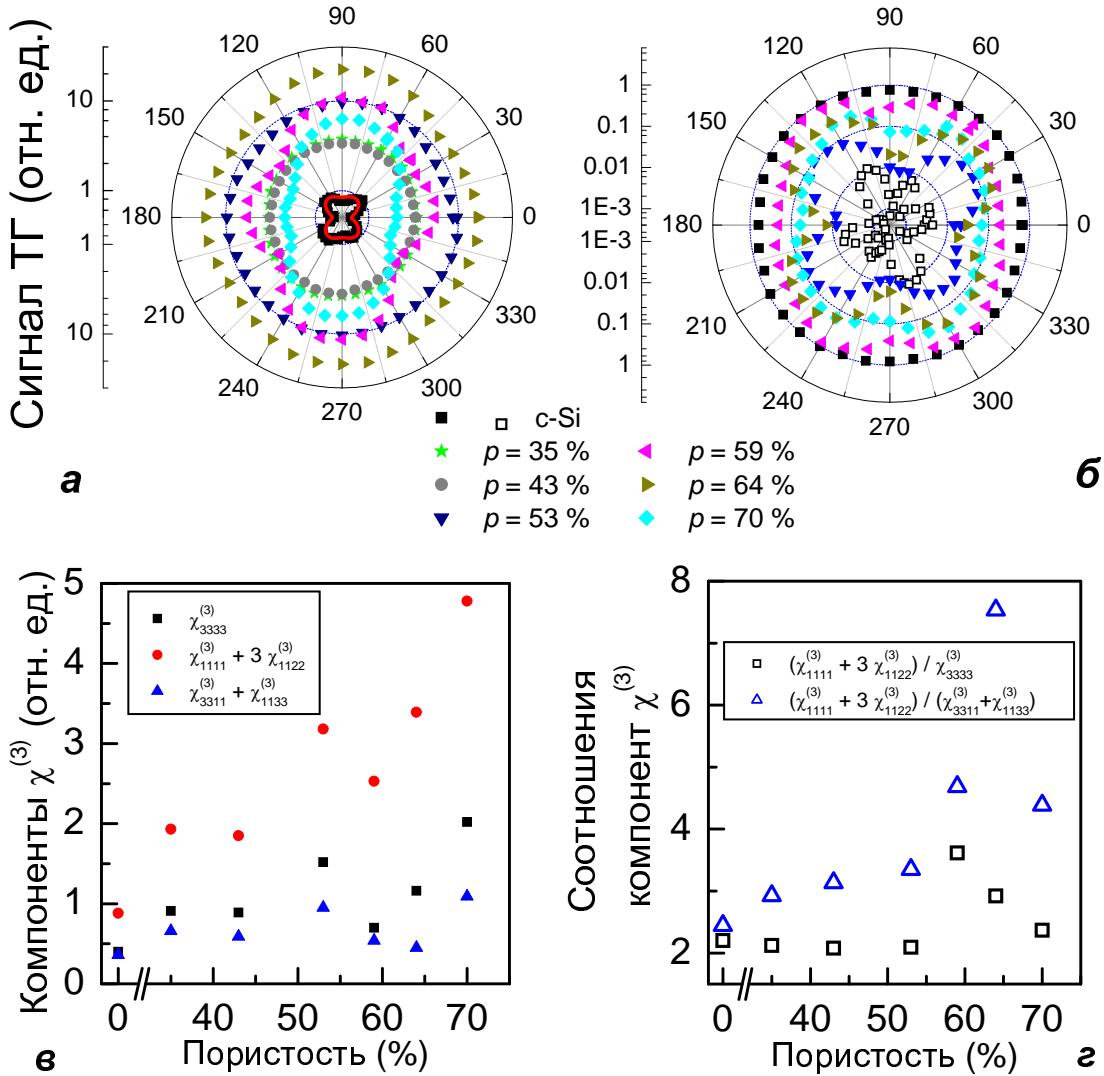


Рис. 4.13. Ориентационные зависимости сигнала ТГ при отражении от c-Si с ориентацией поверхности (110) и мезопористого кремния, полученного его травлением, для параллельной (а) и перпендикулярной (б) поляризаций ТГ и излучения на основной частоте. Величины компонент тензора $\hat{\chi}^{(3)}$ (в) и их соотношения (г) в зависимости от пористости. Схема эксперимента показана на рис. (д).

восходит сигнал ТГ, генерируемой с-Si: более, чем на порядок величины, для случая параллельных поляризаций ТГ и излучения на основной частоте и более, чем на два порядка величины, для случая перпендикулярных поляризаций ТГ и излучения на основной частоте. При этом, однако, в последнем случае сигнал ТГ по-прежнему остаётся намного меньше, чем для параллельных поляризаций ТГ и излучения накачки. Вид ориентационных зависимостей ТГ испытывает заметные изменения при переходе от с-Si к ПК и при вариациях пористости. Общим является „изотропизация“ ориентационных зависимостей при переходе к мезопористому кремнию, проявляющаяся, прежде всего, в отсутствии в них нулевых уровней сигнала при любом взаимном расположении направления поляризации лазерного излучения на основной частоте и кристаллографических осей. Вместе с тем, ориентационные зависимости сигнала ТГ для мезопористого кремния, безусловно, не являются изотропными. Так, для $\psi = 90^\circ$ (излучения накачки и ТГ поляризованы вдоль кристаллографической оси [1̄10]) сигнал ТГ в ПК всегда выше, чем для $\psi = 0^\circ$ (излучения накачки и ТГ поляризованы вдоль кристаллографической оси [001]).

Для среды, принадлежащей к кристаллографической группе $4/mmm$, и поверхности ориентации (110) вид ориентационных зависимостей должен описываться следующими формулами:

$$I_{TH,\parallel} \propto \left[2\chi_{3333}^{(3)} \cos^4 \psi + \left(\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)} \right) \sin^4 \psi + 6 \left(\chi_{1133}^{(3)} + \chi_{3311}^{(3)} \right) \sin^2 \psi \cos^2 \psi \right]^2, \quad (4.41)$$

$$I_{TH,\perp} \propto \sin^2 2\psi \left[(\chi_{3333}^{(3)} - 3\chi_{1133}^{(3)}) \cos^2 \psi + \left(3\chi_{3311}^{(3)} - \frac{1}{2}\chi_{1111}^{(3)} - \frac{3}{2}\chi_{1122}^{(3)} \right) \sin^2 \psi \right]^2, \quad (4.42)$$

где ψ – угол между направлением поляризации излучения на основной частоте и кристаллографическим направлением [001] в с-Si. Полученные в эксперименте ориентационные зависимости с помощью подгонки по формуле (4.41) позволили определить относительные величины компонент тен-

зора кубической нелинейной восприимчивости $\widehat{\chi}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ (рис. 4.13в) и их соотношения (рис. 4.13г). Общей тенденцией является рост компонент $\widehat{\chi}^{(3)}$ с увеличением пористости. Заметим, что этот результат противоречит представлениям приближения эффективной среды [72]. Зависимости соотношений компонент

$$r = \left(\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)} \right) / \chi_{3333}^{(3)} = \mathcal{L}_\perp(3\omega)\mathcal{L}_\perp^3(\omega) / \mathcal{L}_\parallel(3\omega)\mathcal{L}_\parallel^3(\omega)$$

и

$$\left(\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)} \right) / (\chi_{3311}^{(3)} + \chi_{1133}^{(3)}) \approx \mathcal{L}_\perp^2 / \mathcal{L}_\parallel^2$$

от пористости немонотонны. Максимум соотношения r достигается при пористости в 60%, при этом его величина достигает 3,6, что также не согласуется с предсказаниями модели эффективной среды (см. табл. 4.2). Немонотонность указанных соотношений, вероятно, можно связать с увеличением роли рассеяния и деполяризации излучения с ростом пористости.

Так же, как и для ВГ, рост сигнала ТГ и изменение её ориентационных зависимостей происходит не только в двулучепреломляющем ПК, но и для образцов, не проявляющих оптической анизотропии. Рис. 4.14 представляет ориентационные зависимости сигнала ТГ, генерируемой при отражении от c-Si ($\rho = 1,5 \text{ мОм} \cdot \text{см}$) с ориентацией поверхности (100) и мезопористого кремния, полученного его травлением. Как видно из рисунка, в данном случае не происходит существенного увеличения максимумов сигнала ТГ, но его ориентационная зависимость меняется существенным образом, становясь более изотропной.

4.3.3. Причины роста эффективности процесса генерации третьей гармоники в мезопористом кремнии

Наиболее вероятной причиной роста сигнала ТГ в мезопористом кремнии также, по-видимому, является неоднородность поля. По аналогии с (4.36) можно записать:

$$\langle \mathbf{E}^3 \rangle = [1 + 3\langle \delta(\mathbf{r})^2 \rangle] \mathbf{E}_a^3. \quad (4.43)$$

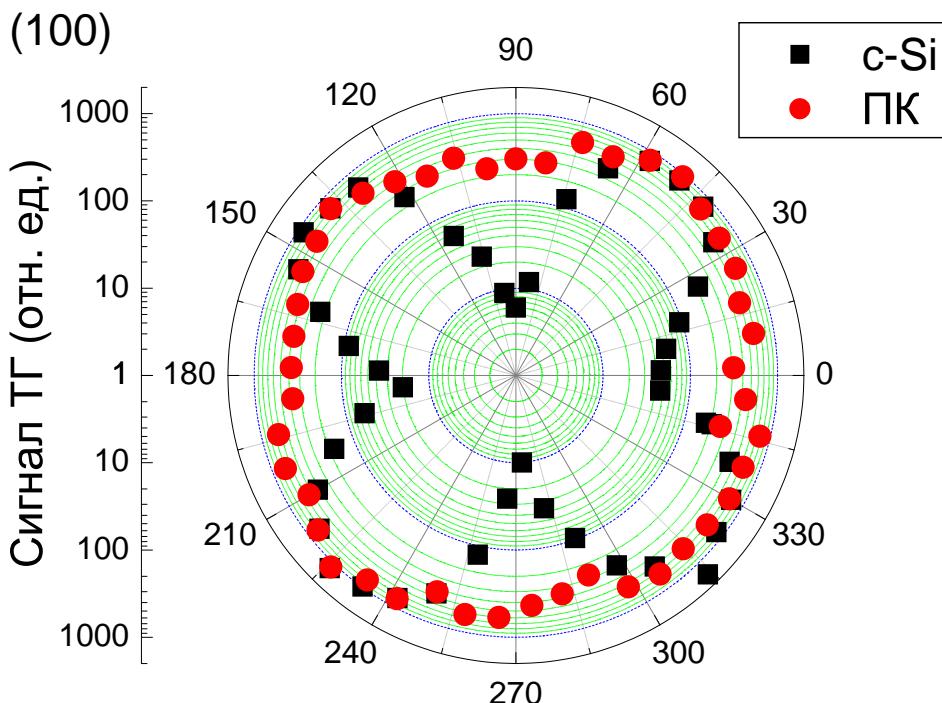


Рис. 4.14. Ориентационные зависимости сигнала ТГ, генерируемой при отражении от c-Si с ориентацией поверхности (100) и мезопористого кремния, полученного его травлением.

В образцах с большим размером пор и нанокристаллов неоднородность поля возрастает, что и объясняет увеличение сигнала ТГ в мезопористом кремнии. В числе причин такого возрастания неоднородности поля можно назвать, например, интерференцию волн, рассеиваемых наночастицами. Микропористый же кремний, напротив, является материалом, который, благодаря тому, что размеры пор и нанокристаллов составляют единицы нанометров, хорошо описывается в рамках приближения эффективной среды.

Безусловно, длина оптической волны намного превосходит характерный размер пор и нанокристаллов как в микро-, так и в мезопористом кремнии. Отметим, однако, что длина волны ТГ излучения лазера на Nd:YAG в кремнии составляет $\lambda/3n(3\omega) \sim 0,1$ мкм, а характерный размер пор и нанокристаллов 0,05...0,1 мкм, т.е. эти две величины становятся сравнимы. Можно также дать оценку длины упругого рассеяния l , опираясь на

выражение для случая релеевского рассеяния на сferах радиусом a с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 , находящихся в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ_2 ; фактор заполнения для сфер составляет $f = 1 - p$ (см. (2.64)). Для длины волны $\lambda = 1,064$ мкм и радиуса сферы $a = 0,05$ мкм величина l оказывается равной 0,8 мкм, что также сравнимо с длиной волны.

Таким образом, возрастание величин локального поля в некоторых точках можно, по-видимому, связать с рассеянием на наночастицах и порах и многократной интерференция рассеянного излучения как на основной частоте, так и на частотах гармоник. Иными словами, мы имеем дело с эффектами слабой локализации света. Роль этого процесса в генерации гармоник будет отчасти ограничена поглощением как излучения на основной частоте, так и гармоник. Отметим также, что проявления эффектов локализации света будут сильнее для случая пористого материала, в котором размер пор будет больше, а поглощение меньше. Таким материалом является, например, пористый фосфид галлия, нелинейно-оптическим процессам в котором посвящена часть гл. 5.

4.3.4. Генерация третьей гармоники в окисленном пористом кремнии

Отметим, что для ОПК, сформированного на основе мезопористого кремния, кубическая нелинейная восприимчивость успешно описывается в рамках модели эффективной среды. Для ориентационных зависимостей ТГ в ОПК, представленных на рис. 3.13, наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных с результатами моделирования. Основываясь на экспериментально измеренных эффективных показателях преломления ОПК и полученных из расчетов величин факторов деполяризации, были рассчитаны факторы локального поля и относительные величины элементов тензора эффективной кубической восприимчивости ОПК: $\chi_{3311}^{(3)}/\chi_{3333}^{(3)} = 0,41$ и $(\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)})/\chi_{1133}^{(3)} = 7,1$.

Это отличие ОПК от мезопористого кремния обусловлено, по-видимому, во-первых, меньшим размером пор в ОПК по сравнению с ПК и, во-вторых, меньшим показателем преломления оксида кремния. Оба фактора приводят к менее эффективному рассеянию на наночастицах и меньшим изменениям локальных полей.

4.4. Выводы

В результате теоретического моделирования и экспериментального исследования нелинейного отклика пористых полупроводников и диэлектриков были получены следующие результаты:

1. Теоретически из анализа свойств симметрии и модели эффективной среды определен вид тензора эффективной кубической восприимчивости для двулучепреломляющих ПК и ОПК, которые содержат пять и три независимых компонент соответственно.
2. Обнаружено падение сигнала ВГ и ТГ в микропористом кремнии более, чем на порядок, по сравнению с c-Si. В мезопористом кремнии сигнал ВГ и ТГ, напротив, возрастает по сравнению с c-Si. Последнее не согласуется с моделью эффективной среды. Данные результаты указывают на границы применимости этой модели для описания нелинейно-оптических свойств пористых полупроводников.
3. Результаты экспериментов по генерации ТГ в ОПК, нанокластеры которого отличаются меньшим показателем преломления, свидетельствуют о хорошем согласии с моделью эффективной среды.
4. Как свидетельствуют результаты измерений ориентационных зависимостей ВГ и ТГ, с увеличением пористости увеличиваются величины сигналов ВГ и ТГ.
5. Измерено соотношение компонент тензора $\hat{\chi}^{(3)}$ для образцов мезопористого кремния различной пористости. Обнаружено качественное согласие с изложенной в гл. 2 моделью, в которой нанокристаллы кремния представляются сплюснутыми эллипсоидами вращения. С увеличением анизо-

тропии ПК возрастает и нелинейно-оптическая анизотропия. Однако для высокопористых образцов, увеличение пористости приводит к деполяризации сигнала ВГ и ТГ.

6. Полученные результаты свидетельствуют об увеличении локального поля в пористом слое, что вызывает рост эффективности процессов генерации ВГ и ТГ. Возможной причиной локального возрастания поля является слабая локализация света в результате рассеяния на наночастицах и порах и многократной интерференции рассеянного излучения как на основной частоте, так и на частотах гармоник.

5. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ОПТИЧЕСКИ НЕОДНОРОДНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

В рамках данной главы мы рассмотрим два класса оптически неоднородных сред: упорядоченные (фотонные кристаллы) и неупорядоченные. Последние структуры можно рассматривать как неупорядоченные фотонные кристаллы [194]. Общим для этих оптических систем является необходимость учитывать интерференцию рассеянных (отражённых) волн, приводящую к локальному увеличению величины поля (поскольку интерференция вызывает замедление распространения света, мы можем говорить об эффектах локализации света).

Локальное увеличение напряжённости поля может привести к значительному росту эффективности нелинейно-оптических процессов. Другой механизм возрастания нелинейно-оптического отклика может быть связан с эффектами фазового согласования, обусловленного законом дисперсии фотонного кристалла [195–198], или квазисогласования в упорядоченной [199] или стохастической среде [200, 201]. Для многослойных структур фазовое согласование становится возможным при попадании частоты излучения на край фотонной запрещенной зоны [195, 202]. Усиление эффективности нелинейно-оптических процессов наблюдалось в одномерных фотонно-кристаллических структурах, образованных чередующимися слоями GaAs и $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ [203], AlGaAs и AlO_x [204], ZnS и SrF_2 [205, 206].

Как было показано в главах 1 и 2, одномерные фотонно-кристаллические структуры могут быть созданы на основе пористого

кремния. Хорошим примером неупорядоченной неоднородной среды является пористый фосфид галлия, размеры пор в котором составляют 0,1...1 мкм. Результаты исследований зависимости эффективности нелинейно-оптических процессов от структурных параметров в этих двух материалах будут изложены в данной главе.

5.1. Генерация второй гармоники в многослойных структурах на основе микропористого кремния

Как известно, генерация ВГ в микропористом кремнии происходит весьма неэффективно (см. гл. 4) [183]. Основная идея увеличения эффективности ГВГ в ПК, реализуемая здесь, состоит в уменьшении фазовой расстройки для процесса ГВГ путем создания периодической многослойной структуры из ПК. Такой подход позволяет существенно повысить эффективность ГВГ в многослойных структурах на основе ПК по сравнению с сигналами второй гармоники как от однородного слоя ПК, так и от монокристаллического кремния, служащего подложкой для данной структуры. При этом в зависимости от периода структуры может меняться эффективность процесса генерации ВГ в таких одномерных фотонных кристаллах.

Многослойные структуры на основе ПК были сформированы в процессе электрохимического травления монокристаллических пластин кремния в растворе HF в этаноле (в отношении 1:1). В качестве подложки применялся кремний *p*-типа с ориентацией поверхности (100) с удельным сопротивлением ~ 10 Ом·см. Электрохимическое травление проводилось поочередно подаваемыми импульсами тока, плотности токов составляли $j_1 = 5$ мА/см² и $j_2 = 105$ мА/см². Было сформировано три многослойные структуры (A, B и C), которые отличались толщинами слоев ПК; каждая из них содержала 12 пар слоев с пористостями приблизительно 70% и 80%. Показатели преломления слоев $n_1 \approx 1,2$ и $n_2 \approx 1,4$ соответственно. Толщины слоев низкой и высокой пористостей составили $d_1 = 95$ нм, $d_2 = 87$ нм для

структуры А, $d_1 = 137$ нм, $d_2 = 111$ нм для структуры В, $d_1 = 178$ нм, $d_2 = 150$ нм для структуры С. Изготовленные образцы люминесцировали в области 550 - 800 нм, что указывало на малый размер кремниевых нанокристаллов ($\lesssim 2$ нм), при котором возникает квантово-размерный эффект. Спектры отражения сформированных структур приведены на рис. 2.35. Изменение угла падения света на образец приводит к смещению максимумов отражения, что позволяет осуществлять подстройку дисперсии структуры для процесса генерации ВГ.

Пикосекундная лазерная система, использованная для исследования генерации ВГ при отражении от многослойной структуры из ПК, включает в себя задающий Nd:YAG генератор (длина волны 1,064 мкм) с пассивной синхронизацией мод и управляемой добротностью резонатора, систему выделения одиночных импульсов на основе электрооптического затвора и два каскада усиления. Лазерный импульс на выходе усилительных каскадов имеет длительность около 35 пс и энергию до 3 мДж при гауссовом пространственном распределении интенсивности в сечении пучка усиленного излучения. Частота повторения импульсов генерации составляла 1 Гц.

Зависимость интенсивности ВГ от угла поворота образца вокруг нормали к его поверхности для структуры А приведена на рис. 5.1. Интенсивность второй гармоники, генерируемой в многослойной структуре на основе ПК, более, чем на порядок превосходит не только сигнал от однородного слоя ПК как высокой, так и низкой пористостей, но и сигнал ВГ, генерируемой при отражении от c-Si с ориентацией поверхности (100), на котором многослойная структура была сформирована. Видно, что сигнал ВГ практически не зависит от азимутального угла поворота. Излучение ВГ было практически полностью *p*-поляризовано. Эффективность процесса генерации ВГ при ее накачке *p*-поляризованным излучением выше, чем в случае, когда излучение на основной частоте было *s*-поляризовано.

На рис. 5.2 приведены зависимости интенсивности второй гармоники от угла падения для многослойных структур А, В и С. Первая из них поз-

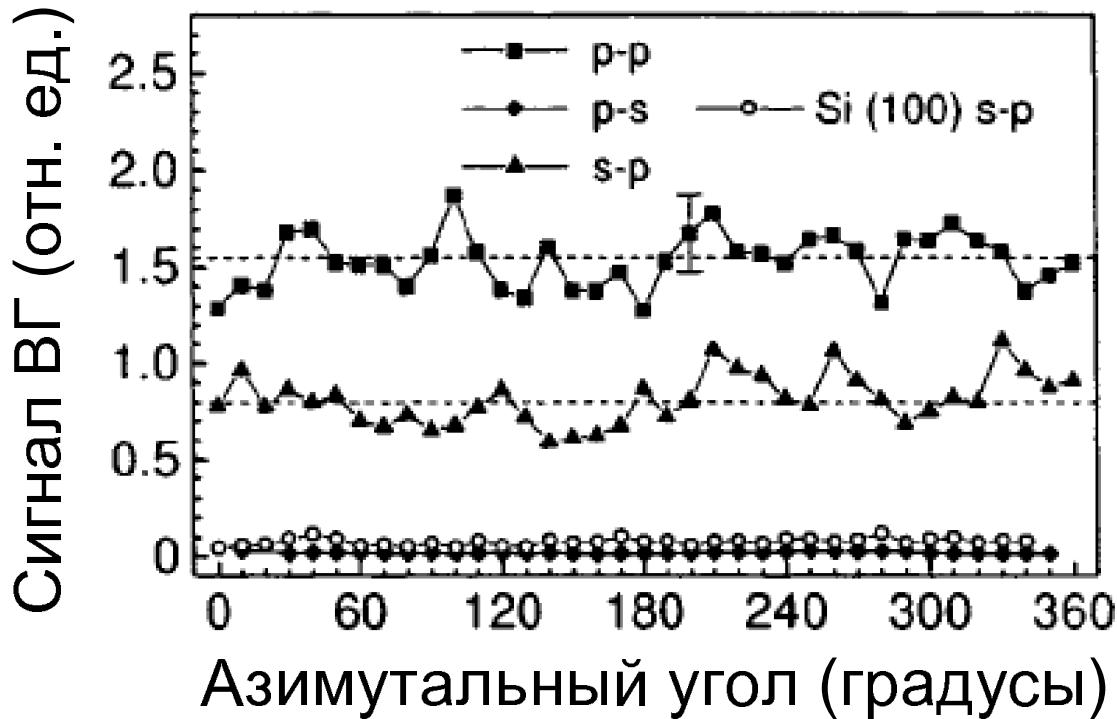


Рис. 5.1. Ориентационная зависимость сигнала ВГ [185].

воляла достигать максимальной интенсивности ВГ. Зависимость интенсивности ВГ от угла падения является немонотонной: интенсивность второй гармоники весьма низка при угле падения θ , близком к нормальному, и достигает своего максимума при $\theta = 55^\circ$. Сигнал второй гармоники для структур В и С намного слабее, а их максимумы достигаются при больших углах падения.

Объясняя экспериментальные данные, остановимся вначале на отсутствии ориентационной зависимости при одновременной преимущественной *p*-поляризации второй гармоники (рис. 5.1). Этот эффект, а также большая эффективность ГВГ при накачке *p*-поляризованным излучением, по-видимому, объясняются особенностями структуры пористого слоя. Поскольку рост пор происходит вдоль направления [100], т.е. вдоль нормали к поверхности, то нанокристаллы кремния будут по преимуществу вытянуты вдоль оси [100]. Как следствие, локальное поле в нанокристалле вдоль этой оси будет выше, чем в перпендикулярных направлениях, что отразится и на величине нелинейной восприимчивости. Что касает-

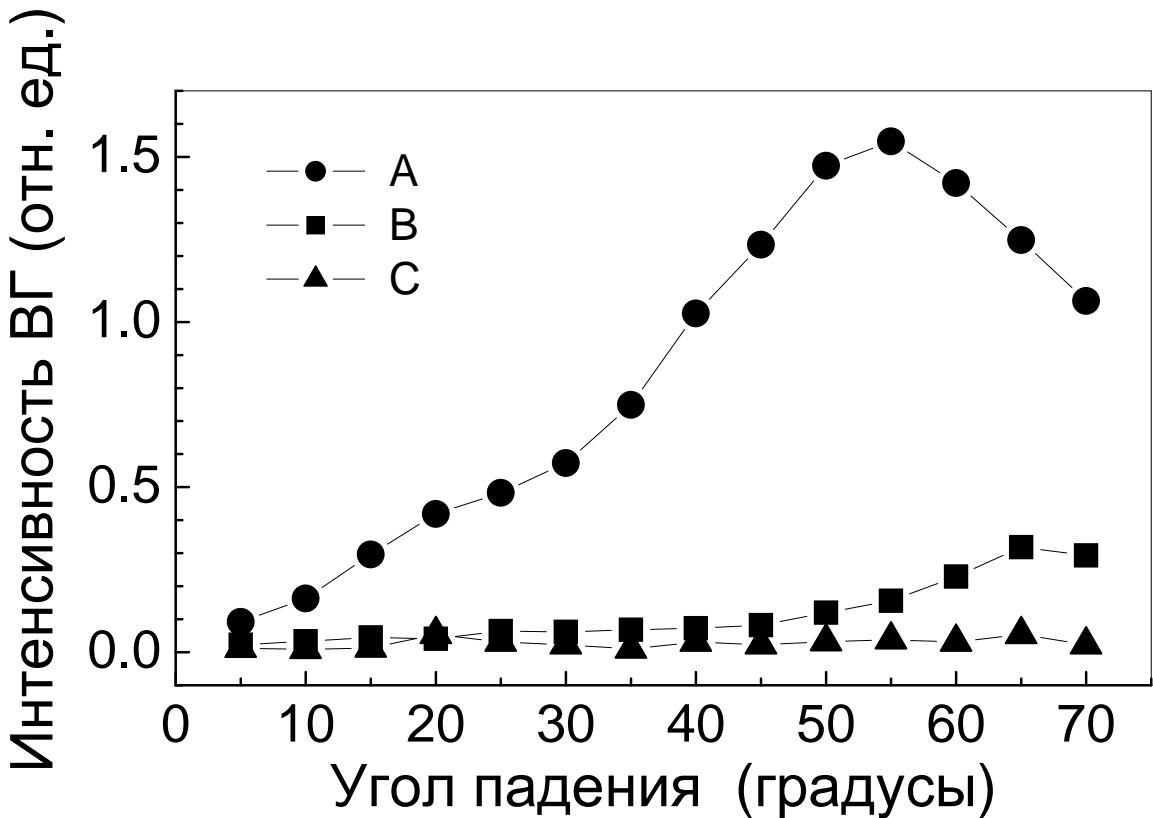


Рис. 5.2. Зависимости сигнала ВГ от угла падения излучения для структур А, В и С [185].

ся ориентационной зависимости, очевидно, она исчезает ввиду оптической изотропности изучаемых структур в направлениях, перпендикулярных к нормали. Различие интенсивностей ВГ для структур А, В и С свидетельствует о том, что генерация ВГ не связана с напряжениями, которые могут возникать в структуре или на границе ее раздела с подложкой.

Наиболее интересным эффектом представляется обнаруженная зависимость эффективности второй гармоники от угла падения излучения на качки на образец (рис. 5.2). Был проведен анализ зависимости расстройки волновых векторов излучений на основной и удвоенной частоте k_1 и k_2 от угла падения излучения с учетом дисперсии многослойной периодической структуры (см., например, [74]) и материальной дисперсии ПК. Опираясь на результаты измерений отражения, мы оценили разность показателей преломления на длинах волн 1,064 мкм и 0,532 мкм как 0,01 для слоя с большей пористостью и 0,005 для слоя с меньшей пористостью, что согла-

суется с данными, приведенными в работе [13]. Зависимость расстройки волновых векторов $\Delta k = k_2 - 2k_1$ от угла падения излучения, рассчитанная для периодических структур с указанными выше параметрами в направлении распространения волны накачки, приведена на рис. 5.3. При определенных углах падающего излучения достигается минимум Δk . Для структуры А данный угол, согласно расчетам, соответствует 50° , что близко к углу, соответствующему экспериментально наблюдаемому максимуму эффективности генерации ВГ. Некоторое различие в величинах этих углов может быть объяснено ролью френелевских факторов, уменьшающих ин-

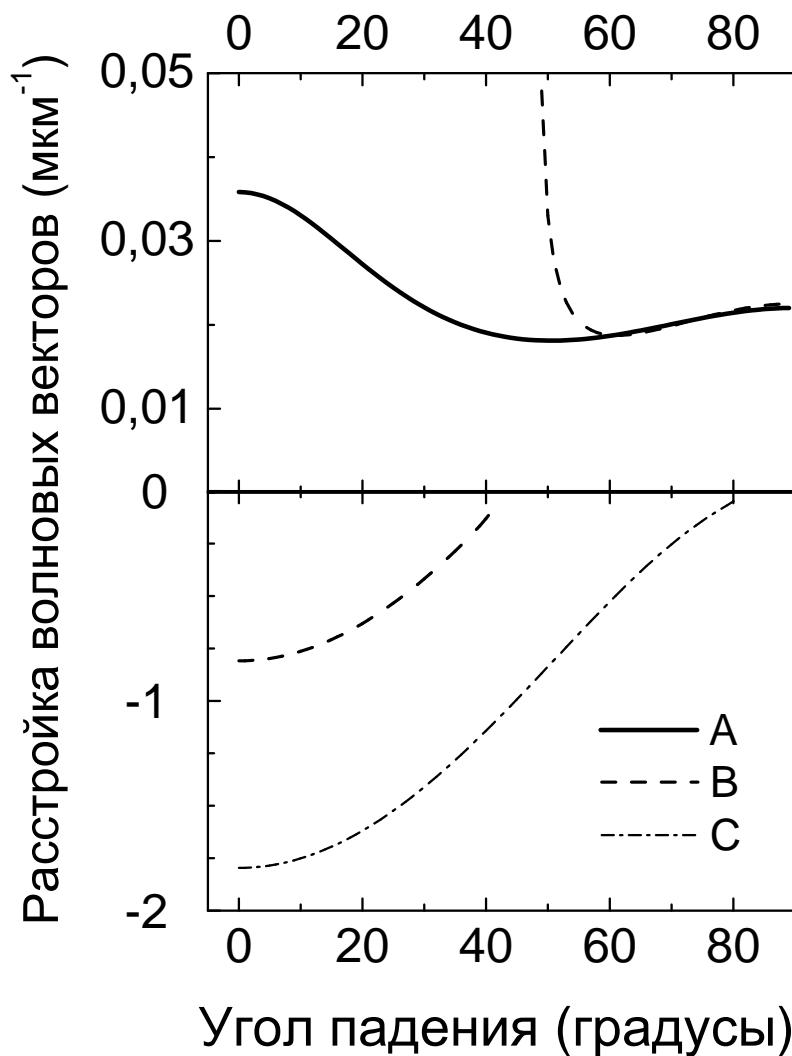


Рис. 5.3. Зависимости величин расстройки волновых векторов от угла падения излучения для структур А, В и С [185].

тенсивность накачки из-за роста коэффициента отражения с увеличением угла падения.

Таким образом, экспериментально установлено, что в многослойной периодической структуре на основе пористого кремния происходит генерация второй гармоники, эффективность которой намного превышает эффективность генерации второй гармоники как в однородном слое пористого кремния, так и на поверхности монокристаллического кремния. Эффективность генерации второй гармоники существенно зависит от толщин слоев. Излучение на частоте ВГ является *p*-поляризованным, а его интенсивность не зависит от угла поворота структуры в плоскости, перпендикулярной нормали. Получена немонотонная зависимость интенсивности ВГ от угла падения излучения накачки на образец. Обнаруженные эффекты связываются с достижением в структуре при определенном угле падения минимума фазовой расстройки для процесса генерации ВГ.

5.2. Генерация второй и третьей гармоник в структурах на основе мезопористого кремния

Применяя слои мезопористого кремния, мы можем рассчитывать на существенное увеличение эффективности нелинейно-оптических процессов, поскольку именно в этом случае эффективность генерации оптических гармоник в ПК превосходит эффективность генерации в c-Si (см. гл. 4). Кроме того, именно в мезопористом кремнии возможно создать двулучепреломляющие слои, что также представляет интерес для исследования процессов в фотонно-кристаллических структурах.

5.2.1. Изотропные слои мезопористого кремния

Зависимость сигнала ВГ от угла падения излучения на образец также была исследована в геометрии „на проход“ для свободной плёнки, образованной 50 парами слоёв ПК, изготовленного на пластине с исходной

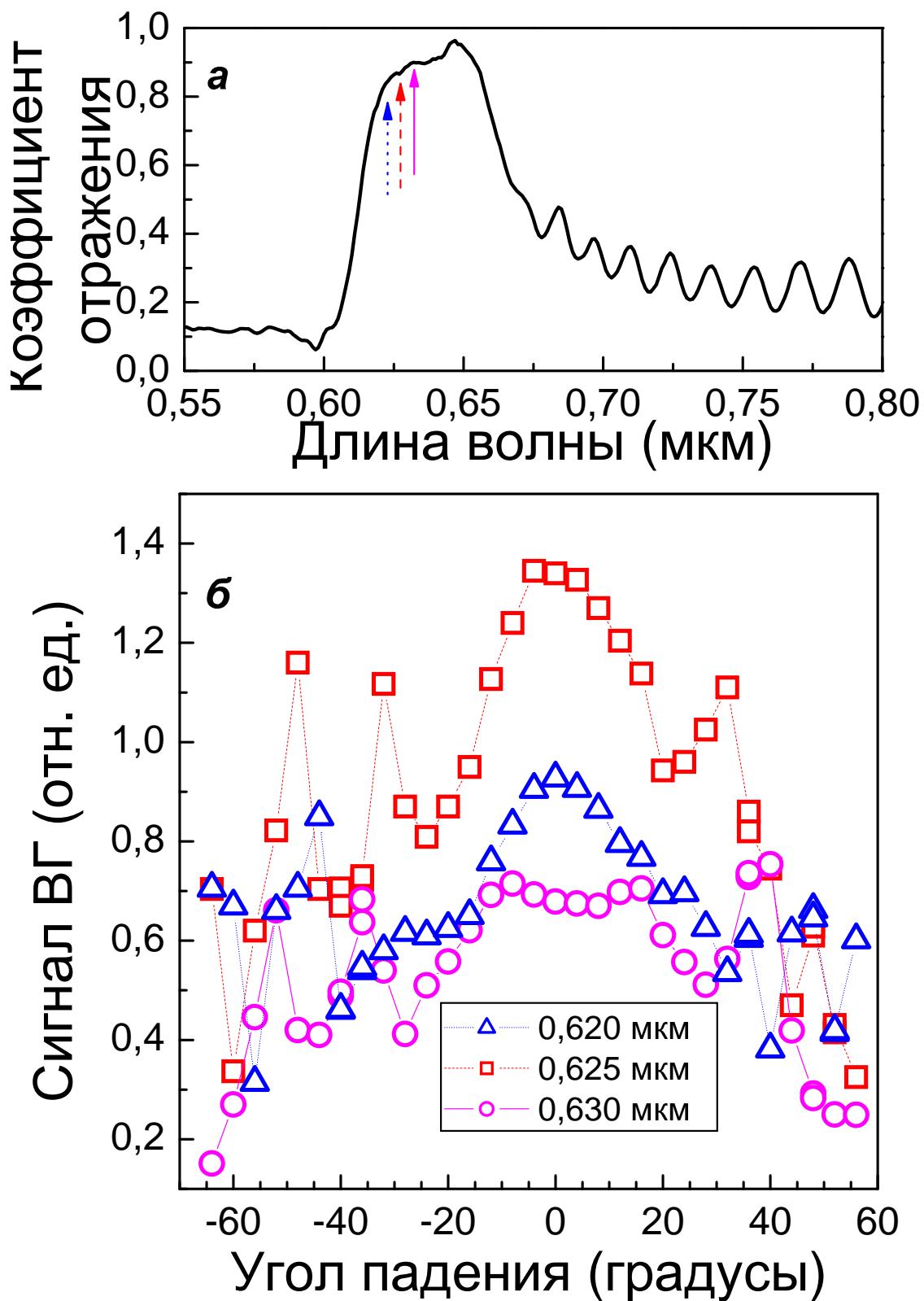


Рис. 5.4. а) Спектр отражения многослойной плёнки, образованной 50 парами слоёв ПК.
б) Зависимости сигнала ВГ, регистрируемой на длинах волн 0,620, 0,625 и 0,630 нм, от угла падения излучения на образец.

ориентацией поверхности (111) и $\rho = 5 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ при плотности токов травления и длительности импульсов тока $j_1 = 50 \text{ mA/cm}^2$, $t_1 = 1,37 \text{ с}$ и $j_2 = 100 \text{ mA/cm}^2$, $t_2 = 0,99 \text{ с}$. В эксперименте использовалось s -поляризованное излучение хром-форстеритового лазера. Для регистрации сигнала ВГ использовался спектрометр Jobin Yvon Triax 320, снабженный ПЗС-матрицей. На рис. 5.4б приведены такие зависимости для длинах волн ВГ $\lambda_{SH} = 0,620, 0,625$ и $0,630 \text{ мкм}$. Максимальная величина сигнала для длины волны $\lambda_{SH} = 0,625 \text{ мкм}$ объясняется максимумом излучения накачки на длине волны $1,25 \text{ мкм}$.

Как видно из рис. 5.4б, максимум сигнала ВГ достигается при угле падения $\theta = 0^\circ$ ($\lambda_{SH} = 0,620$ и $0,625 \text{ мкм}$), что объясняется хорошо известными особенностями генерации ВГ на поверхности c-Si с ориентацией (111) (см. гл. 4). Вместе с тем, следует отметить, что для $\lambda_{SH} = 0,630 \text{ мкм}$ максимальный сигнал достигается при $\theta \approx \pm 10^\circ$. Этот факт может быть объяснён лишь влиянием многослойной структуры на эффективность генерации ВГ. Действительно, $\lambda_{SH} = 0,630 \text{ мкм}$ попадает в ФЗЗ, что существенно снижает эффективность указанного нелинейного процесса. Однако, как видно спектра отражения данной плёнки (рис. 5.4а), из-за неидеальности структуры коэффициент отражения в ФЗЗ не является постоянным, а слабо изменяется с длиной волны. Поворот образца приведет к „сдвигу“ спектра отражения в синюю сторону, в результате чего длине волны $\lambda_{SH} = 0,630 \text{ мкм}$ будет соответствовать немонотонный участок спектра отражения; как известно [195], именно для таких областей возможно фазовое согласование процесса генерации ВГ в многослойных структурах. Дальнейший поворот образца приведет к падению сигнала ВГ для всех длин волн, хотя при определённых значениях θ наблюдаются локальные максимумы сигнала ВГ.

Существенная зависимость эффективности генерации ВГ и ТГ от длины волны и угла падения излучения накачки отмечалась также в микрорезонаторах на основе мезопористого кремния, изготовленных электрохимическим травлением p^+ -Si с ориентацией поверхности (100) [207, 208]

5.2.2. Анизотропные слои пористого кремния

Дополнительные возможности достижения эффективного фазового согласования в одномерных фотонно-кристаллических структурах открываются при использовании слоёв ПК, обладающих двулучепреломлением. Для таких структур, в частности, характерно наличие двух фотонных запрещённых зон для разных поляризаций излучения [121]. Особый интерес представляют случаи, когда ФЗЗ возникает на основной частоте или частоте гармоники. Структуры на основе двулучепреломляющих слоёв ПК позволяют сочетать фазовое согласование, обусловленное как двулучепреломлением слоёв, так и самой структурой, и усиление поля в многослойной структуре.

Все это, вместе взятое, приводит к существенной модификации как зависимостей сигналов ВГ и ТГ от угла падения [209], так и их ориентационных зависимостей. В описываемых ниже экспериментах нами были использованы структуры, сформированные на p^{++} ($\rho = 3 \text{ мОм} \cdot \text{см}$) c-Si с ориентацией поверхности (110). Использовались как свободные плёнки, так и структуры на подложке c-Si. Сведения об использованных образцах сведены в табл. 5.1. Спектры отражения и пропускания полученных структур приведены на рис. 5.5.

В выполненных нами экспериментах мы исследовали зависимости сигнала ВГ и ТГ от угла падения излучения на образец и взаимной ориентации поляризации и кристаллографических осей образца.

5.2.2.1. Генерация второй гармоники

Существенные различия как в зависимости сигнала ВГ от угла падения, так и в ориентационной зависимости наблюдались для образца D при его поворотах вокруг оси $[1\bar{1}0]$ (рис. 5.6а и 5.6в) и вокруг оси $[001]$ (рис. 5.6б и 5.6г).

Как видно, для любой экспериментальной геометрии сигнал ВГ весьма слаб при падении излучения накачки по нормали, что объясняется,

Таблица 5.1. Параметры многослойных структур на основе двулучепреломляющих слоёв мезопористого кремния, использованных в эксперименте по генерации ВГ и ТГ.

Образец	Вид образца	Параметры травления				Положение ФЗЗ,	
		j_1 , mA/cm ²	t_1 , с	j_2 , mA/cm ²	t_2 , с	Число пар	мкм
A	структурна на подложке	50	6	100	3	20	1,2 – 1,4
B	структурна на подложке	25	5,46	75	2,18	24	0,72 – 0,86
C	свободная плёнка	50	5,3	100	3,3	36	1,15 – 1,35
D	свободная плёнка	25	4,44	75	1,77	60	0,6 – 0,7

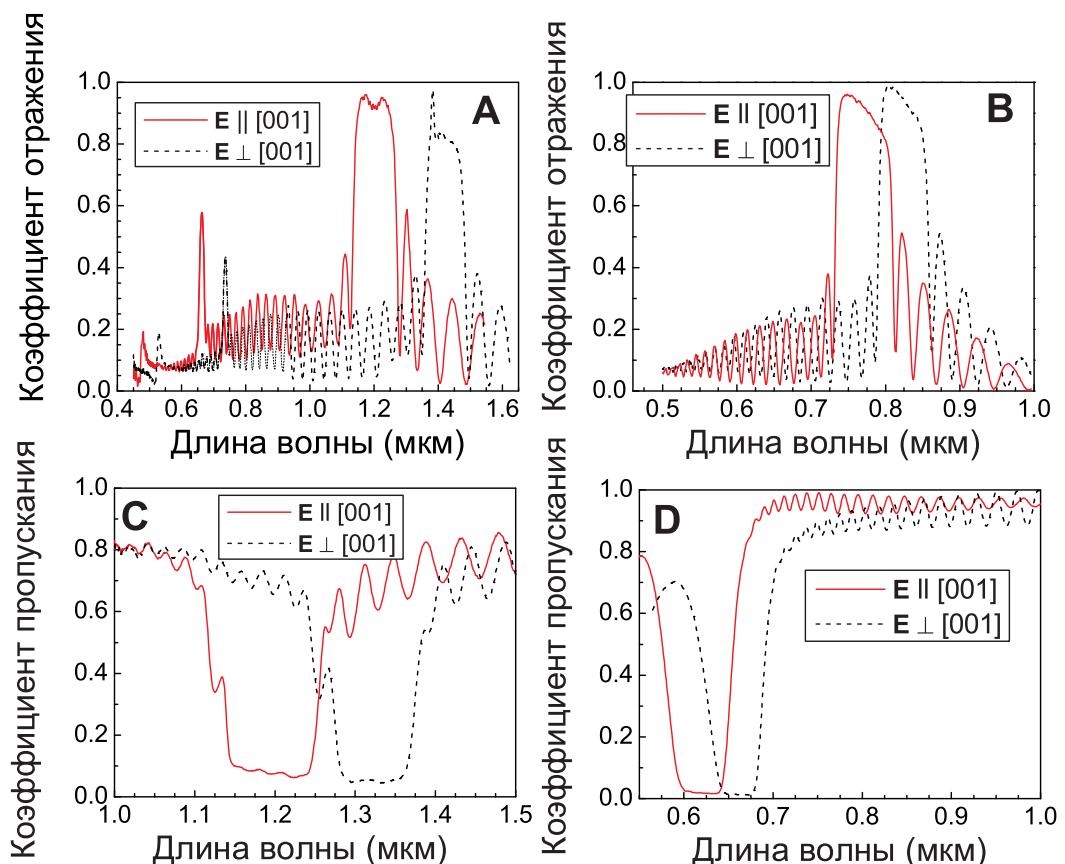


Рис. 5.5. Спектры отражения для структур А и В и спектры пропускания для структур С и D (см. табл. 5.1).

по-видимому, особенностями тензора квадратичной восприимчивости ПК, сформированного на пластине с ориентацией поверхности (110) (ср. рис. 3.3 для свободной плёнки ПК). Рассмотрим далее *oo-o* взаимодействие. На рис. 5.6а и 5.6б уровни сигналов для этого взаимодействия существенно различаются для случаев поворота образца вокруг осей [110] и [001]. Объяснение этого факта связано с различием в распространении *s*- и *p*-поляризованного излучения в многослойных структурах. Действительно, в геометрии *oo-o* при повороте образца частота ВГ попадает в ФЗЗ (см. рис. 5.5), что препятствует распространению излучения на этой частоте. Это и проявляется в относительно низком уровне сигнала для *s*-поляризованной ВГ (рис. 5.6а). В то же время для *p*-поляризации при определённых углах распространения излучения отражение на границах раздела будет уменьшаться, что в конечном счёте приведёт к слабой интерференции отражённых волн и исчезновению ФЗЗ (обсуждение этого факта и показательная иллюстрация к нему приведены в книге [74]). Результатом такого исчезновения ФЗЗ и является рост сигнала ВГ, изображенный на рис. 5.6б.

При поворотах вокруг осей [110] и [001] различаются и сигналы ВГ в геометрии *oo-e*. Сигнал ВГ в первом случае на порядок превышает сигнал ВГ во втором случае. В обоих случаях при нормальном падении частота ВГ попадает в ФЗЗ, что подавляет генерацию ВГ; при повороте образца происходит сдвиг ФЗЗ и становится возможным как собственно генерация ВГ, так и достижение фазового синхронизма в многослойной структуре на границе ФЗЗ. Отметим, что при вращении вокруг оси [110] у нас есть возможность, во-первых, менять величину расстройки волновых векторов волн на основной частоте и на ВГ, что объясняет и больший сигнал ВГ в плёнке ПК для этой геометрии (рис. 3.3в и 3.3е). Во-вторых, положение ФЗЗ слабее зависит от угла поворота образца, поскольку для необыкновенных волн сдвиг ФЗЗ в синюю сторону при увеличении угла падения отчасти компенсируется увеличением показателей преломления слоев, таким образом, возможно достичь одновременного выполнения двух условий фазового

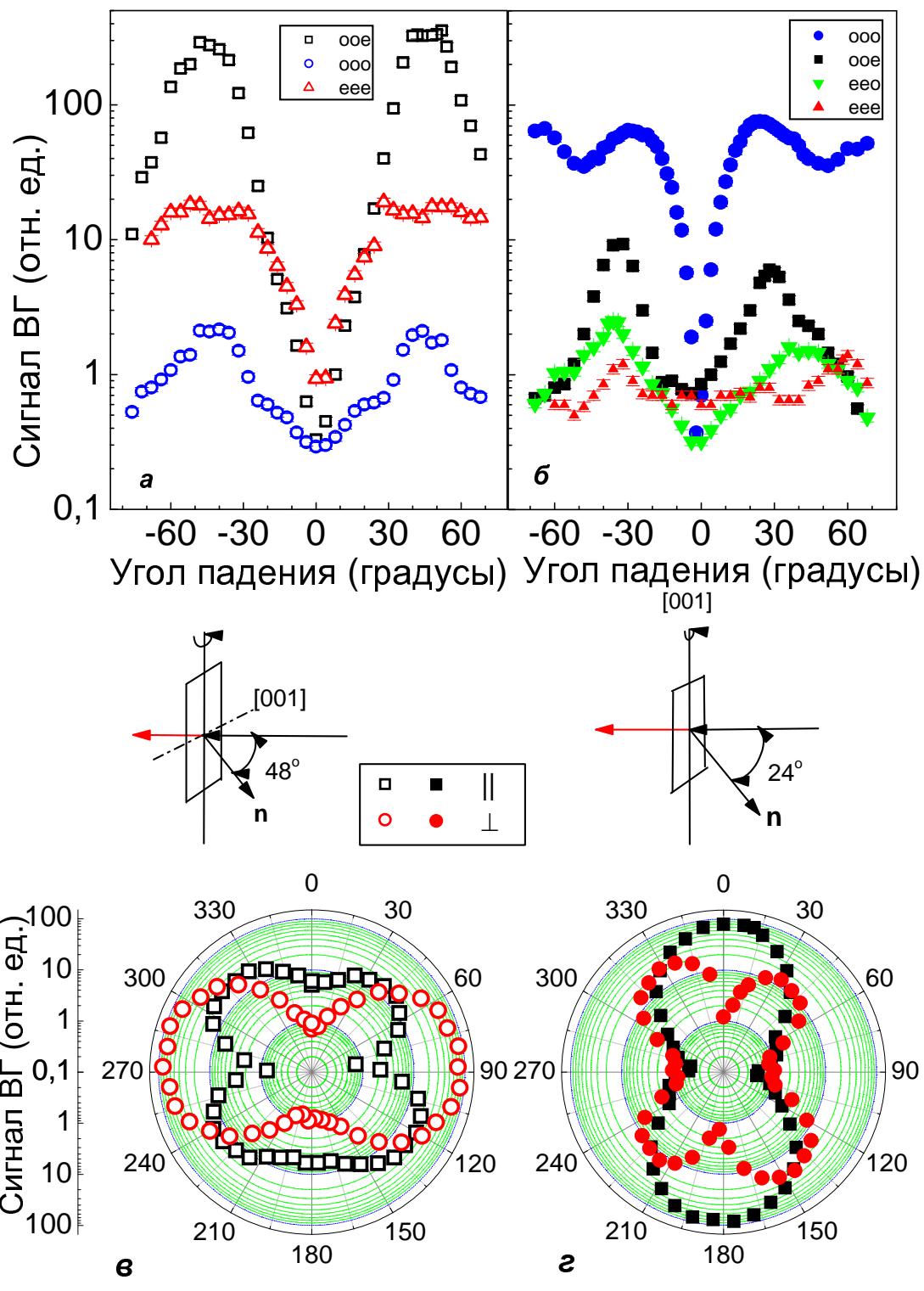


Рис. 5.6. Зависимости сигнала ВГ от угла падения излучения на образец D при его повороте вокруг осей $[1\bar{1}0]$ (а) и $[001]$ (б). Ориентационные зависимости сигнала ВГ для случаев, когда излучение ВГ поляризовано параллельно или перпендикулярно поляризации излучения накачки (в, г). Схемы экспериментов приведены. Угол 0° в ориентационных зависимостях соответствует горизонтальной поляризации волны накачки (перпендикулярно оси $[1\bar{1}0]$ и в одной плоскости с осью $[001]$ для рис. в; перпендикулярно оси $[001]$ и в одной плоскости с осью $[1\bar{1}0]$ для рис. г)

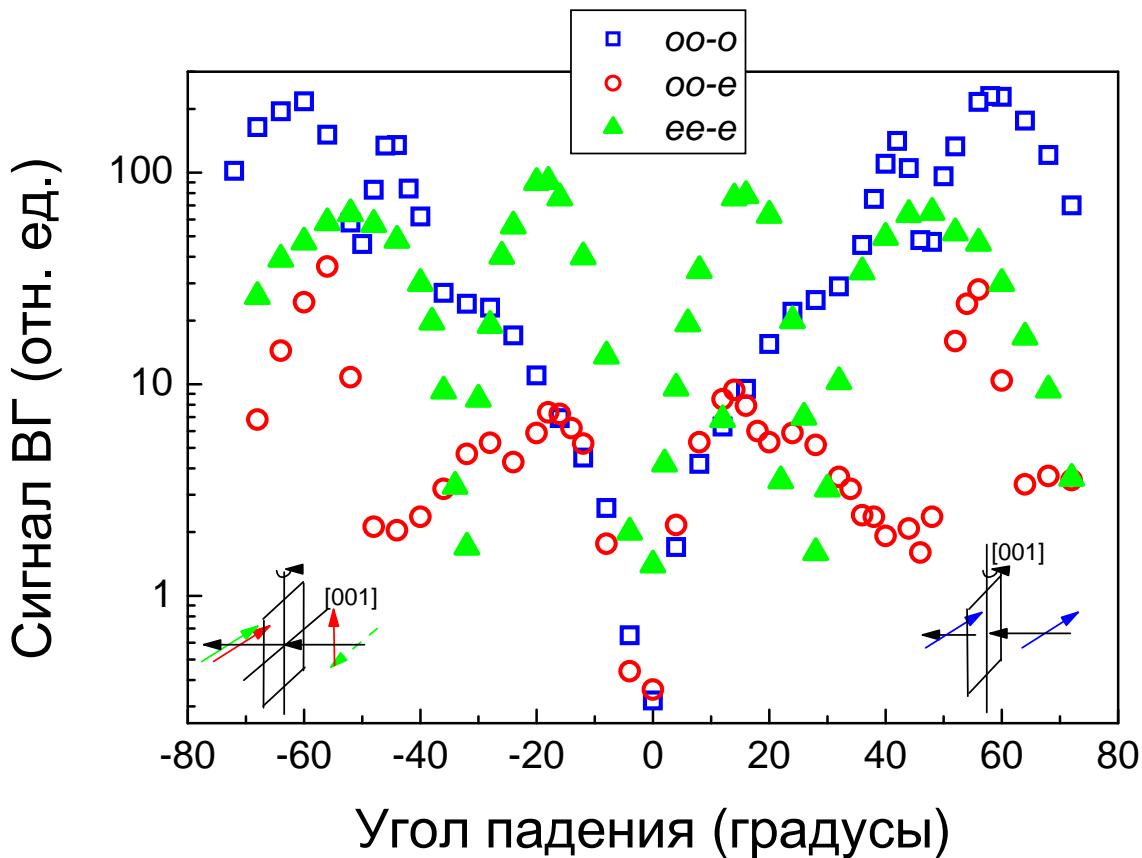


Рис. 5.7. Зависимость сигнала ВГ для образца С от угла падения излучения на образец для различных геометрий взаимодействия (показаны на схемах).

согласования: в слоях двулучепреломляющего ПК и во всей многослойной структуре. Возможностью изменять расстройку волновых векторов также можно объяснить и большую величину сигнала ВГ в геометрии *ee-e* при повороте образца вокруг оси $[1\bar{1}0]$. Отметим также, что для многослойных структур нам удалось зарегистрировать взаимодействие в геометрии *ee-o*. Напомним, что в свободной пленке ПК из-за большой величины расстройки волновых векторов в этой геометрии сигнал ВГ в последней геометрии был крайне мал и не превосходил уровня шумов. Таким образом, увеличение эффективности генерации ВГ можно связать с влиянием многослойной структуры и особых условий фазового согласования в ней.

В том случае, когда основная частота лазерного излучения попадает в ФЗЗ, повороты образца также приводят к изменению сигнала, причем зависимость от угла падения излучения на образец существенным образом зависит от геометрии взаимодействия, что позволяет проследить за влиянием положения ФЗЗ на эффективность генерации ВГ. На рис. 5.7 показа-

на зависимость эффективности генерации ВГ в образце С. Как видно, для *oo-e* взаимодействия, в котором благодаря фазовому синхронизму для двулучепреломляющей плёнки ПК достигалась максимальная эффективность генерации ВГ, мы регистрируем заметный спад сигнала ВГ при углах падения около $40 - 50^\circ$. Этот факт связан с тем, что при повороте образца ФЗЗ смещается в синюю сторону, тем самым препятствуя эффективному распространению лазерного излучения в многослойной структуре, что и проявляется в спаде сигнала ВГ. В то же время, сдвиг ФЗЗ для необыкновенной волны основной частоты при повороте образца приводит к возрастанию пропускания, а также к уменьшению расстройки волновых векторов во всей многослойной структуре. Результатом этого является рост сигнала ВГ в *ee-e* геометрии (максимум сигнала ВГ достигается при 20°). Спад эффективности генерации ВГ в этой геометрии при углах падения около 30° может быть связан с увеличением расстройки волновых векторов с ростом угла падения, а также с падением пропускания структуры.

5.2.2.2. Генерация третьей гармоники

Обратимся теперь к результатам экспериментов по влиянию положения ФЗЗ на генерацию ТГ. На рис. 5.8 показано, как меняются ориентационные зависимости сигнала ТГ при повороте многослойной структуры и, следовательно, при смещении положения ФЗЗ. Использовался образец С в геометрии „на проход“. Рассмотрим сначала зависимость величины ТГ, поляризованной параллельно поляризации излучения накачки, от угла ψ между осью [001] и поляризацией излучения накачки. Как видно из рис. 5.8а при нормальном падении излучения генерация ТГ существенно подавлена в том случае, когда излучение на основной частоте поляризовано вдоль оси [001]. Действительно, при такой поляризации частота излучения накачки попадает в ФЗЗ, при этом практически не происходит его распространения в структуре, что и проявляется в подавлении генерации ТГ. Напротив, если излучение накачки поляризовано вдоль оси $[1\bar{1}0]$, т. е. является обык-

новенной волной, то оно не попадает в ФЗЗ, что приводит к сравнительно большому сигналу ТГ. Для ориентационной зависимости ТГ, поляризованной перпендикулярно поляризации излучения накачки, также наблюдается падение эффективности генерации ТГ, если волна накачки имеет большую составляющей необыкновенной волны. Это проявляется в том, что четырёхлепесковая ориентационная зависимость оказывается вытянутой вдоль оси $\psi = 90^\circ$.

Ситуация меняется на противоположную, если образец повернут на угол $\theta = 20^\circ$ (рис. 5.8б). В этом случае происходит смещение ФЗЗ в „синюю“ сторону. Таким образом, оказывается, что для необыкновенной волны распространение излучения основной частоты разрешено, тогда как для обыкновенной волны оно, наоборот, подавлено. Это приводит к изменению вида ориентационной зависимости по сравнению со случаем $\theta = 0^\circ$: сигнал ТГ при её накачке необыкновенной волной намного превосходит ТГ при накачке обыкновенной волной. В том случае, когда регистрируется ТГ, поля-

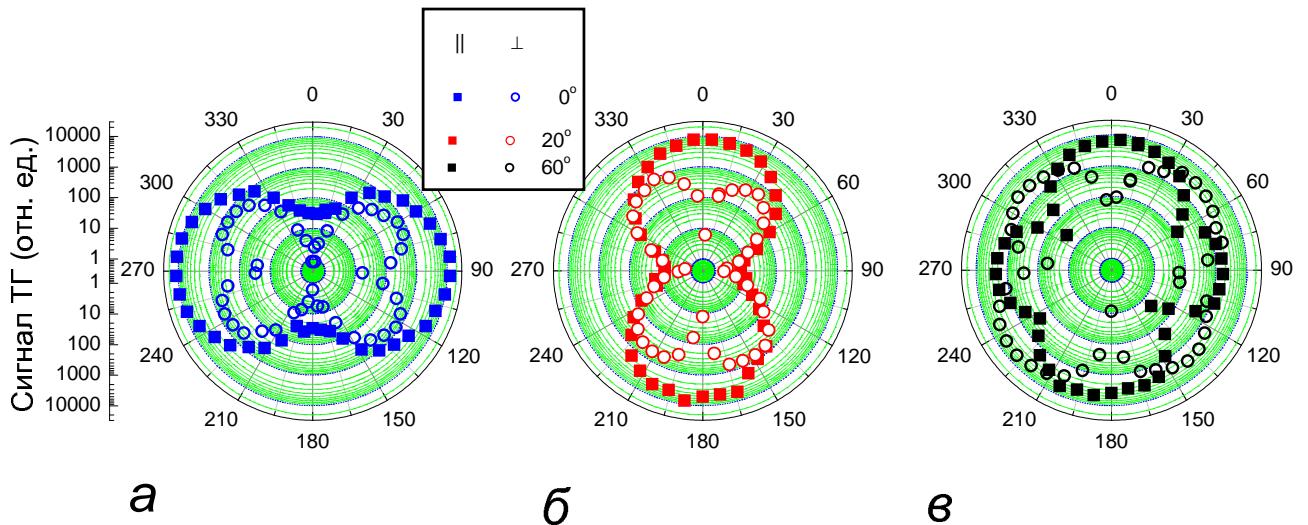


Рис. 5.8. Ориентационные зависимости сигнала ТГ, поляризованной параллельно (■) и перпендикулярно (○) поляризации излучения накачки, для образца С при различных углах падения излучения на образец: $\theta = 0^\circ$ (а), $\theta = 20^\circ$ (б), $\theta = 60^\circ$ (в). Образец поворачивался вокруг оси $[1\bar{1}0]$. Угол между плоскостью падения и поляризацией излучения накачки $\psi = 0^\circ$ соответствует поляризации излучения накачки в одной плоскости с осью $[001]$.

ризованная перпендикулярно накачке, четырёхлепестковая ориентационная зависимость оказывается вытянутой вдоль оси $\psi = 0^\circ$.

Наконец, при $\theta = 60^\circ$ (рис. 5.8в) ориентационная зависимость сигнала ТГ, поляризованной параллельно излучению накачки, становится четырёхлепестковой, поскольку в этом случае ФЗЗ для обыкновенной и необыкновенной волн сместились настолько, что не препятствуют распространению излучения в многослойной структуре. Интересно отметить, что при повороте на угол $\theta = 60^\circ$ сигнал ТГ падает всего в два раза. Кроме того, оказывается, что при $\theta = 60^\circ$ ориентационная зависимость сигнала ТГ, поляризованной перпендикулярно поляризации излучения основной частоты, обладает четырёхкратной симметрией, а её эффективность сравнима с эффективностью генерации ТГ для параллельно поляризованных волн накачки и ТГ. Эти факты не характерны для процесса генерации ТГ в одном слое (плёнке) ПК и, по-видимому, связаны с влиянием фазового согласования в многослойной структуре на процесс генерации ТГ.

Рассмотрим теперь случай генерации ТГ в геометрии „на отражение“ (рис. 5.9). Как видно, в случае образца В, для которого излучение основной частоты не попадает в ФЗЗ, ориентационные зависимости в целом повторяют форму ориентационных зависимостей для с-Si. Для образца А, однако, форма ориентационной зависимости меняется. Этот результат объясняется влиянием ФЗЗ. Действительно, при поляризации излучения накачки вдоль оси [001] ФЗЗ для необыкновенной волны препятствует распространению излучения основной частоты в многослойной структуре, что и приводит к падению отклика на частоте ТГ [210].

Таким образом, мы показали, что эффективность генерации ВГ и ТГ существенным образом зависит от положения ФЗЗ: запрет на распространение излучения на основной частоте или частоте гармоники приводит к подавлению процесса генерации гармоник. В многослойных структурах, сформированных из анизотропных слоёв ПК, это проявляется как модификация ориентационных и угловых зависимостей сигналов гармоник.

Сигнал ТГ (отн. ед.)

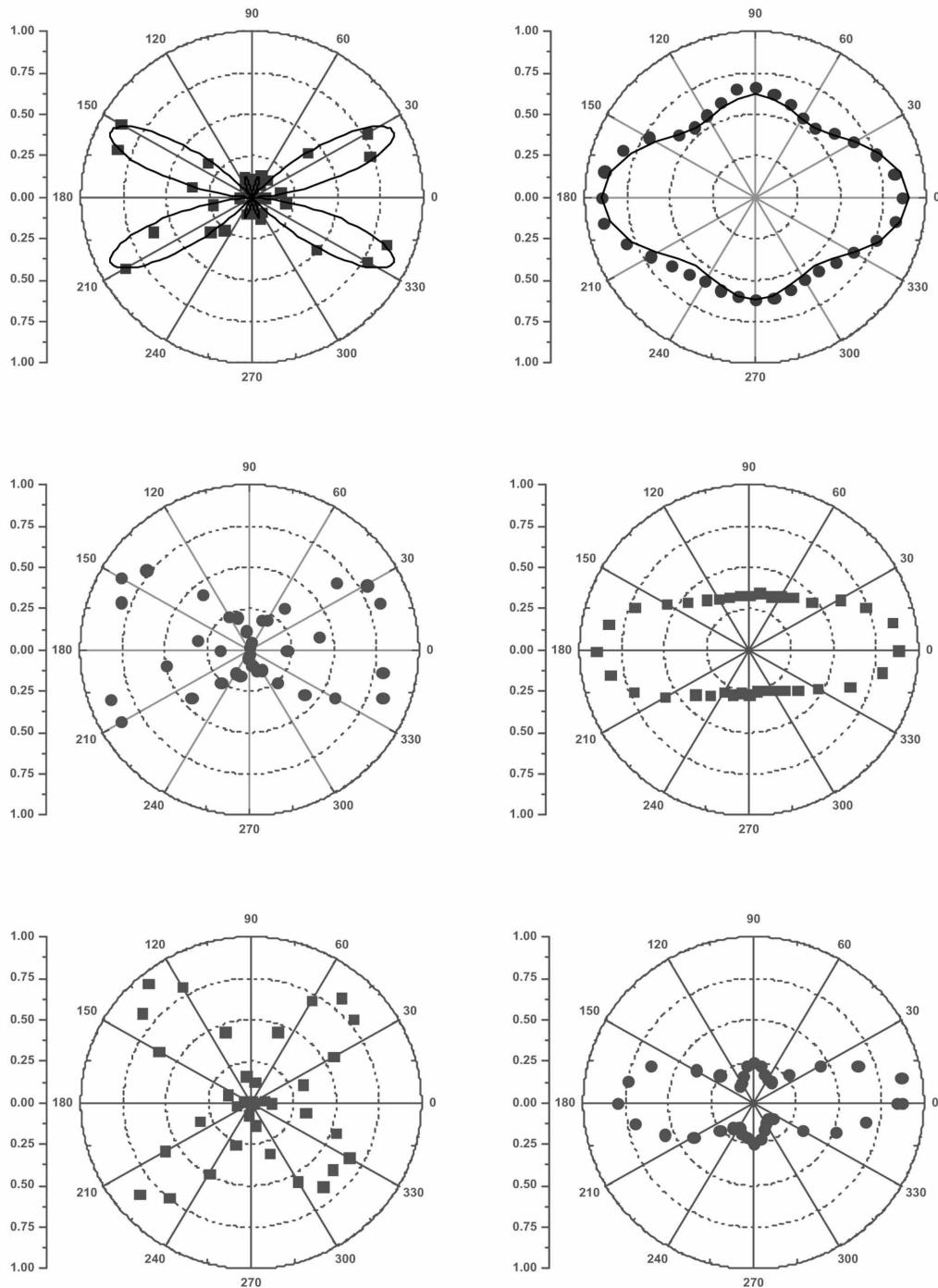


Рис. 5.9. Нормированные ориентационные зависимости сигнала ТГ, поляризованной параллельно (левая колонка) и перпендикулярно (правая колонка) поляризации излучения накачки, для с-Si (верхний ряд), образца В (средний ряд) и образца А (нижний ряд). Угол 0° соответствует направлению [001] (см. [210]).

5.3. Эффекты локализации света в нелинейно-оптических взаимодействиях в пористом фосфиде галлия

Кристаллический фосфид галлия (c-GaP) является нецентросимметричным кристаллом, принадлежащим к группе симметрии $\bar{4}3m$. Тензор квадратичной нелинейной восприимчивости c-GaP обладает единственным независимым ненулевым элементом $\chi_{123}^{(2)} = \chi_{231}^{(2)} = \chi_{321}^{(2)}$. Этот материал обладает большими величинами квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)} = 0,2 \text{ нм}/\text{В}$ (одна из самых больших величин $\chi^{(2)}$ среди неорганических материалов [134]) и сечения комбинационного рассеяния, что сделало c-GaP популярным объектом исследований по нелинейной оптике, начиная с первых экспериментов по четырёхволновому смешению [211].

Интерес к нелинейно-оптическим свойствам пористого фосфида галлия (ПФГ) обусловлен обнаруженным ростом эффективности генерации ВГ в нём по сравнению с c-GaP [31, 32, 212]. Впоследствии эффективные процессы генерации разностных частот были обнаружены и в других пористых бинарных полупроводниках (пористом фосфиде индия) [213, 214]. Это открывает возможности для использования этих сред для эффективного преобразования частот, в том числе в качестве источников терагерцового излучения. Хорошо известны также рост сигнала комбинационного рассеяния света и изменение соотношения между величинами пиков в спектре комбинационного рассеяния для сдвигов на частоты LO и TO фононов 365 и 400 см^{-1} [215–218].

Таким образом, для детального описания нелинейно-оптических процессов в ПФГ нам необходимо измерить ориентационные зависимости сигналов ВГ и ТГ, зависимость величин нелинейно-оптических сигналов от длины волны излучения накачки, а также сравнить эффективности нелинейно-оптических процессов, отличающихся величиной расстройки волновых векторов.

5.3.1. Ориентационные зависимости сигнала второй и третьей гармоник

В экспериментах по генерации ВГ и ТГ использовался лазер на Сr:форстерите с длиной волны 1,25 мкм, длительностью импульсов 60 фс, частотой повторения импульсов 25 МГц и энергией 6 нДж в импульсе. Преимуществом данной лазерной системы являлось отсутствие поглощения в фосфиде галлия, как на основной частоте, так и на частоте ВГ.

Результаты измерений ориентационных зависимостей отражённой ВГ от кристаллического и пористого GaP при нормальном падении фундаментального излучения представлены на рис. 5.10. Для кристаллического GaP (c-GaP) указанные зависимости имеют ярко выраженный характер. Для поверхностей (110) и (111) и нормального падения излучения можно легко получить следующие зависимости величин сигналов ВГ I_{SH} от углов между направлением поляризации падающего излучения и кристаллографическими осями:

$$I_{SH, \parallel}^{(110)} \propto \sin^4 \phi \cos^2 \phi , \quad (5.1)$$

$$I_{SH, \perp}^{(110)} \propto \sin^2 \phi (3 \cos^2 \phi - 1)^2 , \quad (5.2)$$

$$I_{SH, \parallel}^{(111)} \propto \cos^2 3\Phi , \quad (5.3)$$

$$I_{SH, \perp}^{(111)} \propto \sin^2 3\Phi , \quad (5.4)$$

где угол ϕ отсчитывается от кристаллографического направления [001], а угол Φ - от направления [1̄12]. Как видно из рис. 5.10, зависимости интенсивностей ВГ в c-GaP хорошо описываются формулами (5.1-5.4).

Однако для ПФГ ориентационная зависимость является изотропной: интенсивность ВГ не зависит от взаимной ориентации поляризатора и образца. ВГ увеличивается на порядок по сравнению с кристаллическим GaP для макропористого GaP, изготовленного на поверхности (110) (рис. 5.10а), и почти на два порядка для макропористого GaP, изготовленного на поверхности (111) (рис. 5.10б). Эффективность преобразования во ВГ в геометрии „на отражение“ при используемой нами интенсивности лазерного

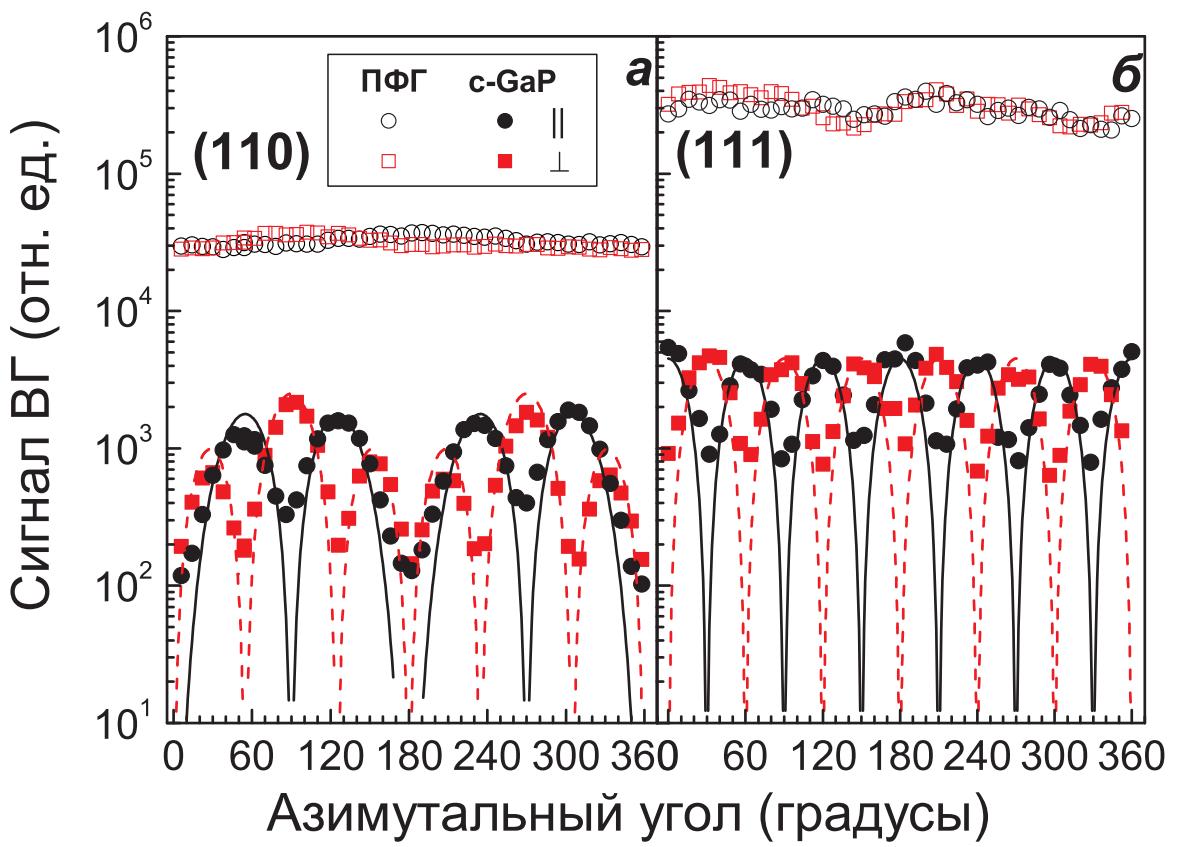


Рис. 5.10. Ориентационные зависимости сигналов ВГ в с-GaP и ПФГ с ориентациями поверхности (110) (а) и (111) (б). Угол 0° соответствует кристаллографическому направлению [001] (а) и направлению $\langle\bar{1}\bar{1}2\rangle$ (б) [32]. Сплошные и штриховые линии соответствуют формулам (5.1-5.4).

излучения (10^{11} Вт/см 2) составляла около 1%. В данном эксперименте была использована линза с фокусным расстоянием $F = 4$ мм, падение излучения происходило по нормали. Для данных параметров диаметр пятна лазерного излучения на образце составлял около 1,5 мкм, а конфокальный параметр – около 2 мкм. Таким образом, основной вклад в сигнал ВГ давала область длиной в 4 мкм. Аналогичные ориентационные зависимости были получены для отражённой ВГ в случае падения основного излучения на поверхность слоев (111) ПФГ различной пористости под углом 45° (рис. 5.11) [219]. При этом для случая параллельной поляризации излучений основной частоты и ВГ ориентационные зависимости приобретают вид эллипсов, что обусловлено влиянием френелевских факторов на эффективность генерации ВГ при наклонном падении.

На рис. 5.12 представлены ориентационные зависимости сигналов ТГ для тех же образцов ПФГ и в тех же условиях, что и на рис. 5.10. В данном

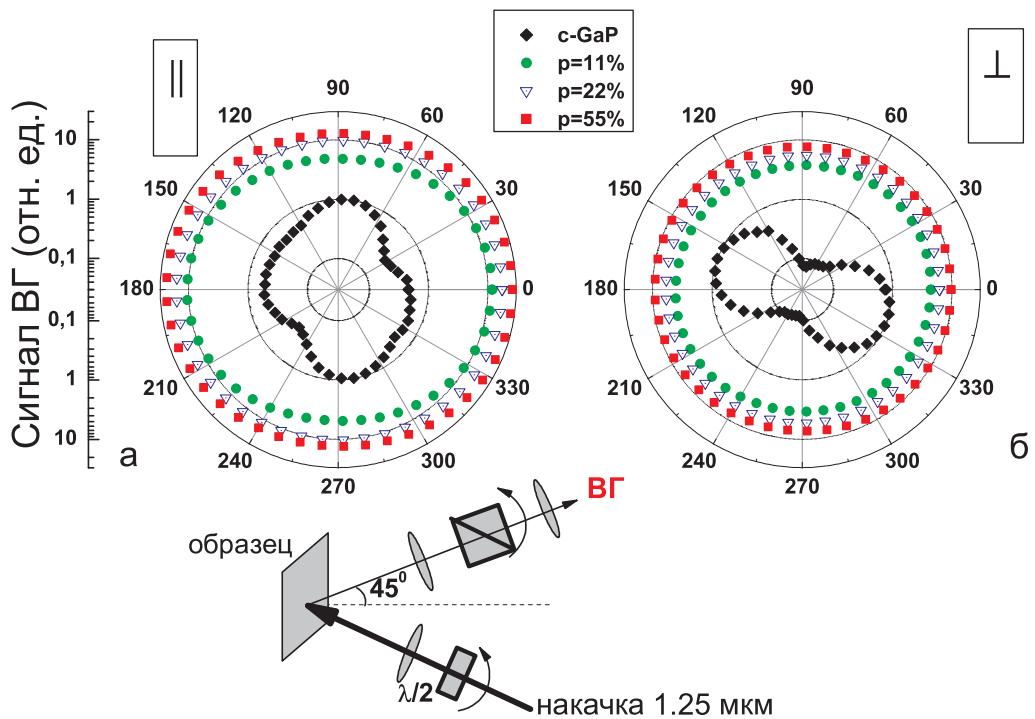


Рис. 5.11. Ориентационные зависимости сигналов ВГ в с-GaP и ПФГ с различной степенью пористости. ВГ поляризована параллельно поляризации излучения накачки (а) и перпендикулярно ей (б). Угол 0° соответствует p -поляризованному излучению накачки [219].

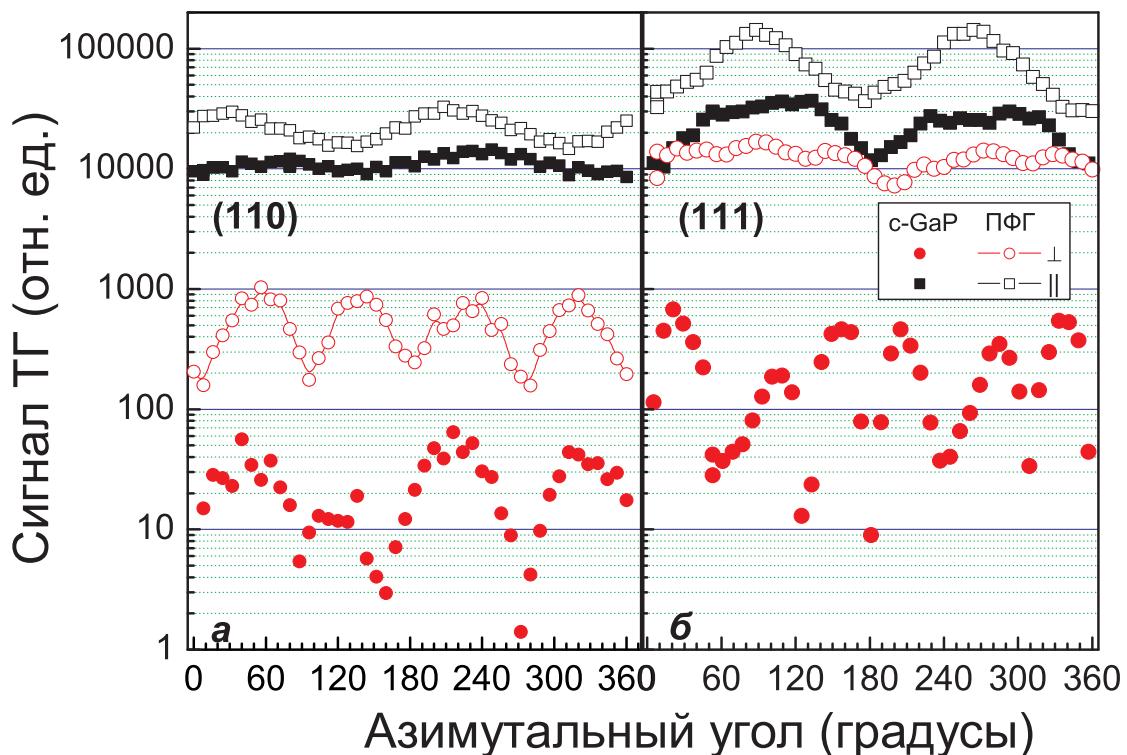


Рис. 5.12. Ориентационные зависимости сигналов ТГ в с-GaP и ПФГ с ориентациями поверхности (110) (а) и (111) (б).

случае хорошо заметно, что для параллельно поляризованных излучений на основной частоте и частоте ТГ сигнал ТГ для ПФГ превышает сигнал ТГ для с-GaP в несколько раз, тогда как для случая ТГ, поляризованной перпендикулярно поляризации излучения накачки сигнал ТГ растёт на порядок. Обращает на себя внимание тот факт, что, в отличие от случая генерации ВГ, ориентационные зависимости ТГ для ПФГ до некоторой степени сохраняют форму ориентационных зависимостей с-GaP.

Отметим, что во всех обсуждаемых выше случаях излучение гармоник было рассеянным и собиралось линзами с большой числовой апертурой ($N.A. = 0,5$ в случаях нормального падения (рис. 5.10, 5.12) и $N.A. = 2$ при падении под углом 45° (рис. 5.11)). Если же в канал сбора сигнала помещалась дополнительная апертура, ограничивающая его диаметр и выделяющая сигнал, близкий к зеркально отражённому, картина менялась (см. рис. 5.13). Как видно, в этом случае не происходит заметного роста сигнала ВГ, а ориентационные зависимости для ПФГ либо повторяют аналогичные зависимости для с-GaP, либо сохраняют, хоть и менее выраженные, максимумы и минимумы, соответствующие максимумам и минимумам с-GaP. Таким образом, можно утверждать, что именно рассеянный сигнал ВГ в ПФГ обуславливает как рост эффективности генерации ВГ по сравнению с с-GaP, так и изотропную ориентационную зависимость ВГ. Уменьшение рассеяния, вызванное, например, поглощением в среде, приводит к менее эффективному процессу генерации гармоники и приводит к сохранению формы ориентационной зависимости, как это происходит в случае генерации ТГ, которая поглощается в GaP.

5.3.2. Роль эффектов локализации света и фазового согласования в нелинейно-оптических процессах в пористом фосфиде галлия

Полученные результаты указывают на принципиальную роль рассеяния в процессе генерации оптических гармоник в ПФГ. Ключевым параметром,

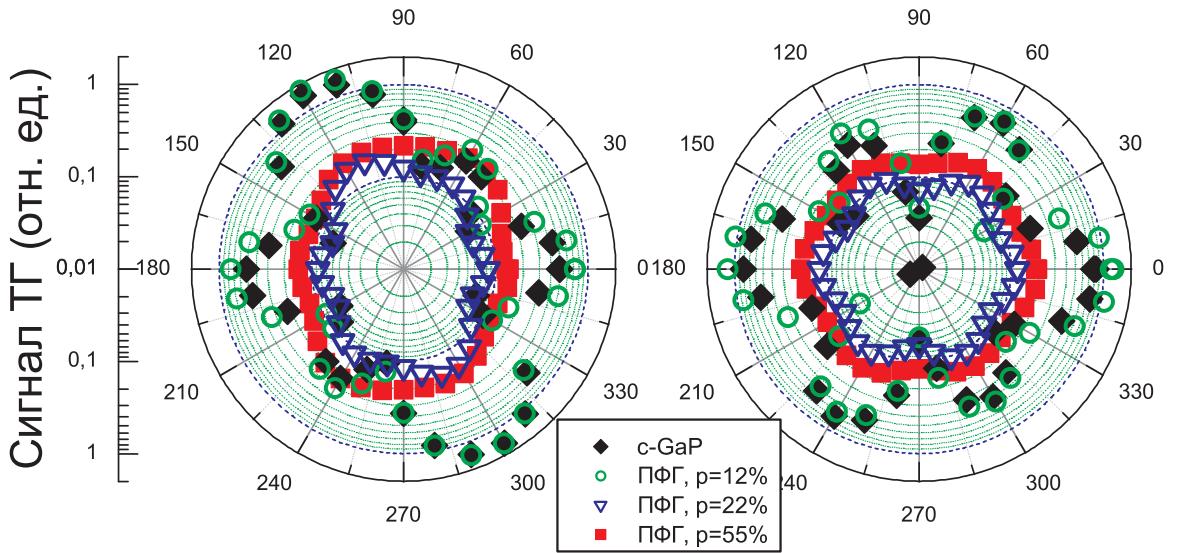


Рис. 5.13. Ориентационные зависимости сигналов ВГ в с-GaP и ПФГ с различной степенью пористости при ограниченной апертуре сбора сигнала ВГ. ВГ поляризована параллельно и перпендикулярно поляризации излучения накачки.

определяющим режим линейного и нелинейного рассеяния электромагнитного излучения в разупорядоченной среде, является отношение характерного размера неоднородностей структуры и длины волны излучения λ . Анализ изображений поверхности образцов ПФГ, исследовавшихся в наших экспериментах, показывает, что характерное расстояние между нанокристаллами и характерный размер пор близки к длинам волн ВГ излучения хром-форстеритового лазера. Характерный размер неоднородностей (средний размер пор и кристаллических остатков) определяет среднюю длину свободного пробега фотонов l . Величины длин свободного пробега фотона, приведенные в работе [219] для ПФГ, позволяют оценить $kl = 6 \dots 70$ в зависимости от пористости. Эти значения kl свидетельствуют об усилении влияния эффектов локализации света на все оптические процессы, в том числе нелинейно-оптические. На возможность возникновения эффектов локализации света в исследуемых образцах ПФГ указывает нерелеевский характер спектров рассеяния ПФГ. Поэтому можно предположить, что увеличение эффективности генерации ВГ становится возможным благодаря эффектам локализации света на длинах волн накачки или ее ВГ. Для понимания же роли этих эффектов в нелинейно оптических процес-

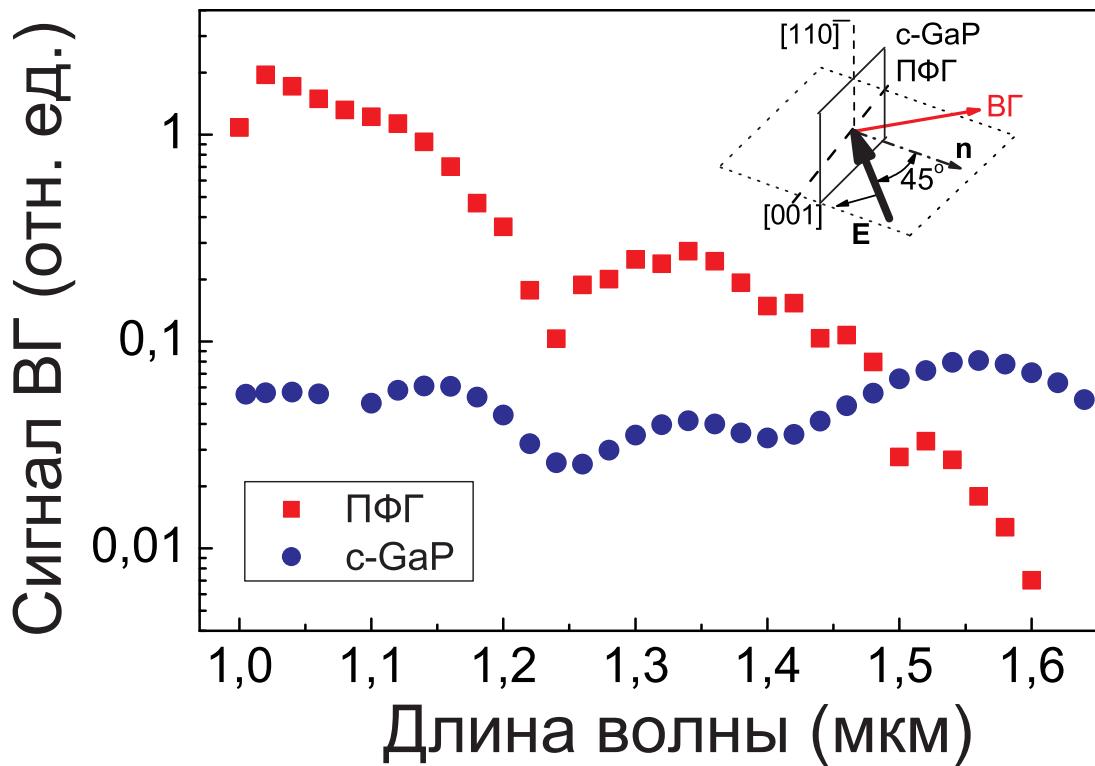


Рис. 5.14. Зависимость сигнала ВГ в с-GaP и ПФГ от длины волны излучения накачки [32].

сах представляется полезным сравнить их эффективность при вариации параметра a/λ .

Прежде всего было изучено, как эффективность генерации ВГ и суммарной частоты (СЧ) в ПФГ меняется с изменением длины волны излучения накачки или одной из взаимодействующих волн. Результаты, полученные для генерации ВГ в ПФГ с пористостью 30%, сформированного в результате электрохимического травления n -GaP:Te ($\rho = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) с ориентацией поверхности (111) в растворе HF:C₂H₅OH(1:1) при плотности тока 10 мА/см², представлены на рис. 5.14. Толщина слоя ПФГ составляла 10 мкм. В данном эксперименте использовался ПГС, генерирующий импульсы длительностью 3 нс. Как видно, для с-GaP сигнал ВГ практически не меняется с изменением длины волны излучения накачки. Для длин волн накачки, превышающих 1,5 мкм, сигнал ВГ для ПФГ ниже, чем сигнал ВГ для с-GaP. Данный результат качественно согласуется с предсказаниями модели эффективной среды. С уменьшением длины волны накачки сигнал ВГ для с-GaP практически не меняется, тогда как для ПФГ интенсивность

ВГ возрастает, превосходя интенсивность ВГ для с-GaP в 35 раз на длине волны 1,02 мкм [32]. Данный результат обусловлен падением длины свободного пробега фотона с уменьшением длин волн излучений накачки и ВГ.

Зависимость эффективности нелинейно-оптического процесса от длины волны весьма удобно изучать, используя широкополосное оптическое излучение (континуум), регистрируя при этом нелинейно-оптический сигнал при помощи многоканального оптического анализатора. Эта техника обладает тем преимуществом, что не требует перестройки как ПГС, так и системы регистрации, что позволяет значительно сократить время измерений, которое определяется временем накопления сигнала ПЗС-матрицей спектрометра. Данный подход с успехом применялся для регистрации сигналов ВГ, СЧ и когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС) в слое ПФГ высокой пористости (свыше 60%) толщиной 4 мкм [220].

В ходе эксперимента использовалась лазерная система (рис. 5.15) на

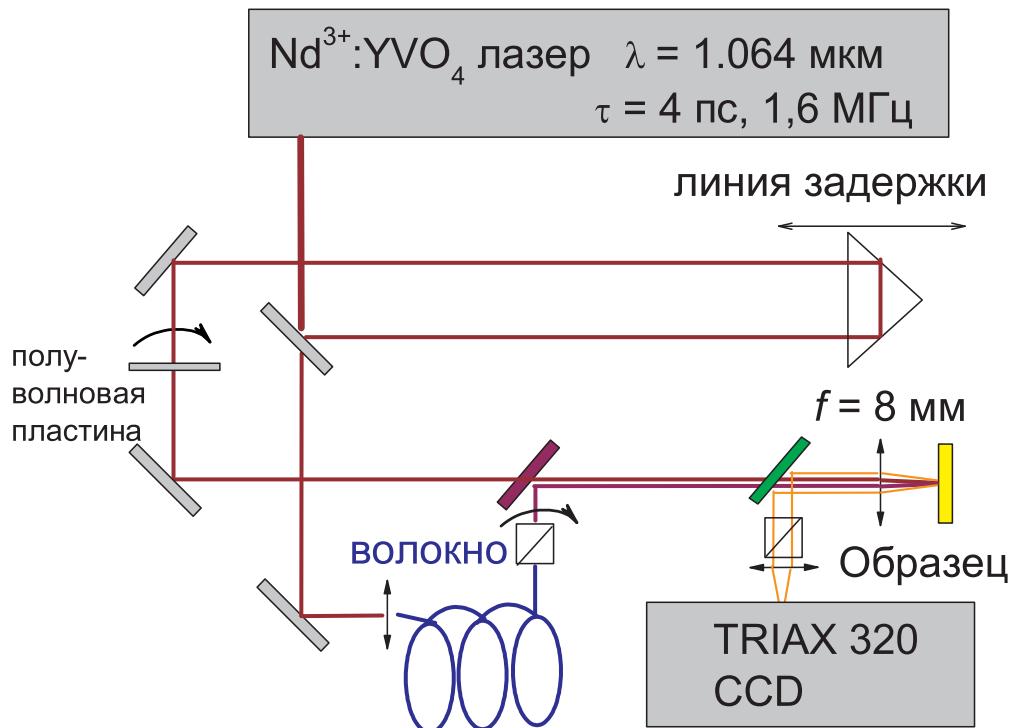


Рис. 5.15. Схема экспериментальной установки, использованной для генерации ВГ, СЧ и КАРС в ПФГ [220].

основе пикосекундного лазера на кристалле Nd:YVO₄, генерирующего импульсы длительностью 4 пс, частотой 1,6 МГц, средняя мощность излучения составляла 1 Вт (около 600 нДж в одном импульсе) [220]. По выходе из лазера излучение разделялось и частично направлялось в оптическое волокно, легированное GeO₂, для генерации в нем континуума, а частично отводилось в линию задержки и затем использовалось для генерации ВГ, СЧ и КАРС. Широкополосный континуум, генерируемый в оптическом волокне, обладал спектром в интервале 1100 - 1350 нм и был полностью деполяризован, выбор поляризации излучения континуума осуществлялся поворотом призмы Глана-Тейлора, расположенной у выхода волокна. Спектр континуума имел явно выраженные пики на длинах волн 1117, 1170 и 1246 нм. Для компенсации фазовой модуляции континуума, возникающей при его распространении в оптическом волокне, и выбора из всего континуума спектральной области, необходимой для генерации ВГ, СЧ и КАРС, использовалась линия задержки излучения на длине волны 1064 нм. Направление поляризации последнего определялось поворотом полуволновой пластинки. Средние мощности континуума и излучения на длине волны 1064 нм, приходящие на образец, составляли 100 и 400 мВт соответственно. Излучение фокусировалось на образец линзой с фокусным расстоянием 8 мм и численной апертурой 0.5; эта же линза служила для сбора сигналов ВГ и СЧ, которые затем при помощи дихроичного зеркала отводились на систему регистрации (спектрометр Jobin Yvon Triax 320, снабженный ПЗС-матрицами). Анализатор (призма Глана-Тейлора), находившийся перед входом в спектрометр, выделял поляризацию нелинейно-оптического сигнала, параллельную кристаллографической оси [110].

Полученные результаты представлены на рис. 5.16 - 5.18. Изменения спектров ВГ при переходе от с-GaP к ПФГ наглядно видны на рис. 5.16а. Наблюдающиеся в спектре ВГ пики (0,558, 0,584, и 0,623 мкм) соответствуют удвоению частот пиков континуума. Хорошо видно, что в спектральном диапазоне от 0,56 до 0,65 мкм сигнал ВГ для ПФГ меньше сигнала ВГ

для с-GaP. Вместе с тем, с уменьшением длины волны сигнал ВГ для рог-GaP увеличивается, сравниваясь с сигналом ВГ для с-GaP на длине волны 0,56 мкм и превосходя его на меньших длинах волн. Уменьшение сигнала ВГ в наноструктурированной среде в отсутствие резонансов связано с уменьшением как вещества, так и величины поля и качественно согласуется с предсказаниями теории, основанной на модели эффективной среды.

Аналогичные результаты наблюдаются и для процесса генерации СЧ (рис. 5.17). Большая величина сигнала СЧ по сравнению со ВГ объясняется тем, что в процессе участвует волна с большей интенсивностью. Величина сигнала СЧ возрастает с уменьшением длины волны как для с-GaP, так и для ПФГ, что связано как с видом спектра континуума, так и с оптимальным временным перекрытием импульсов излучений с длиной волны 1,064 мкм и континуума. Обращает на себя внимание, однако, тот

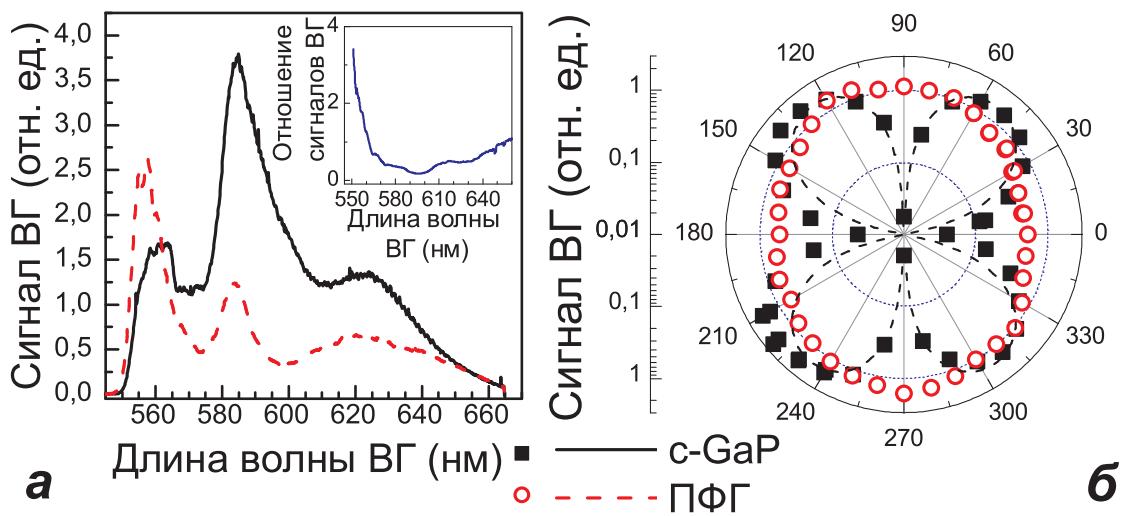


Рис. 5.16. а) Спектры сигнала ВГ для с-GaP и ПФГ при её накачке излучением континуума. На врезке приведено отношение сигнала ВГ для ПФГ и сигнала ВГ для с-GaP. Поляризация излучения на основной частоте повернута на 220° . б) Поляризационные зависимости сигнала ВГ для с-GaP (■) и ПФГ (○) (длина волны ВГ 616 нм). Пунктирная линия соответствует поляризационной зависимости, рассчитанной по формуле (5.5) [220].

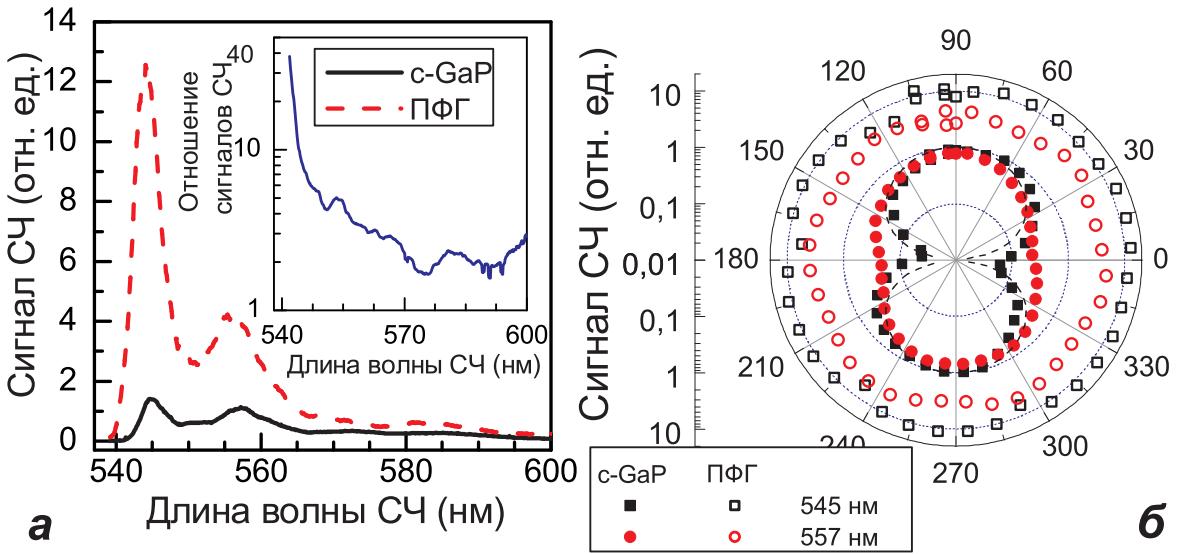


Рис. 5.17. а) Спектры сигнала СЧ для с-GaP и ПФГ. На врезке приведено отношение сигнала СЧ для ПФГ и сигнала СЧ для с-GaP. б) Поляризационные зависимости сигнала СЧ для с-GaP (■) и ПФГ (○) при вращении направления поляризации излучения с длиной волны 1,064 мкм. Пунктирная линия соответствует поляризационной зависимости, рассчитанной по формуле (5.6). Излучение континуума поляризовано вдоль оси [1 $\bar{1}$ 0] [220].

факт, что для процесса генерации СЧ рост сигнала при переходе от с-GaP к ПФГ намного больше (в 30 раз для длины волны 0,54 мкм), чем в случае генерации ВГ. Причиной этого может быть то, что для излучения с длиной волны 1,064 мкм локальное увеличение поля будет больше, чем для излучения с длиной волны 1,117 мкм, для которой наблюдался максимальный рост сигнала ВГ.

Обратимся теперь к поляризационным зависимостям сигналов ВГ и СЧ. Для с-GaP зависимость сигнала ВГ I_{SH} от угла поворота поляризации излучения на основной частоте ϕ имеет вид:

$$I_{SH} \propto \sin^2 \phi \cos^2 \phi . \quad (5.5)$$

Аналогично, зависимость сигнала СЧ I_{SF} от угла поворота поляризации излучения с длиной волны 1,064 мкм Φ имеет вид:

$$I_{SF} \propto \sin^2 \Phi . \quad (5.6)$$

Углы ϕ и Φ отсчитываются от кристаллографического направления [1 $\bar{1}$ 0].

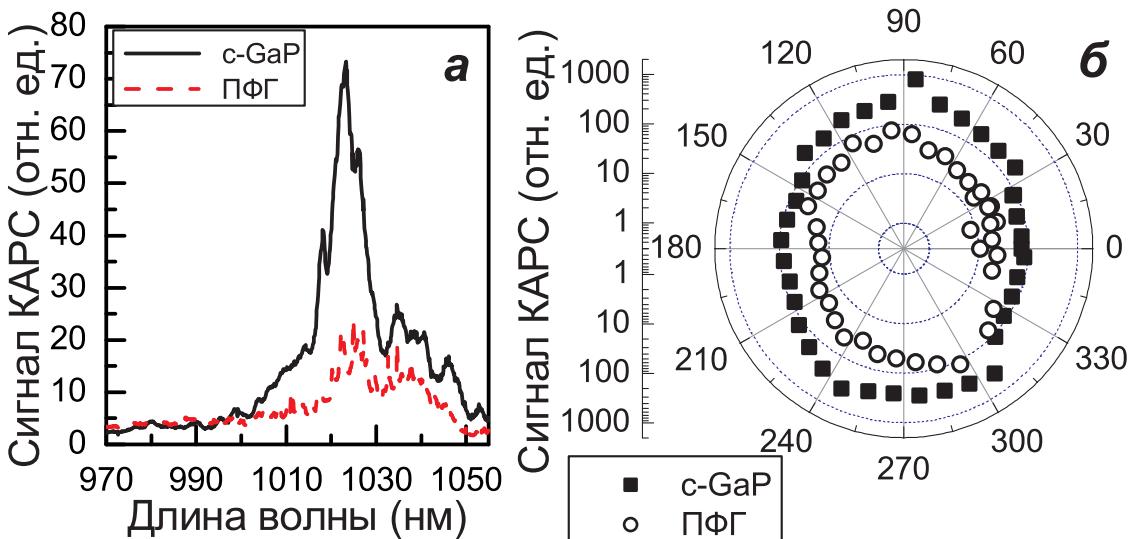


Рис. 5.18. а) Спектры сигнала КАРС для ПФГ и сигнала СЧ для с-GaP. б) Поляризационные зависимости сигнала КАРС для с-GaP (■) и ПФГ (○) при вращении направления поляризации излучения с длиной волны 1,064 мкм. Излучение континуума поляризовано вдоль оси [1̄10] [220].

Для ПФГ, однако, излучение как ВГ, так и СЧ в сильной степени деполяризовано. Этот эффект является следствием сильного рассеяния в ПФГ.

Представляется весьма полезным сравнить изменения эффективностей генерации ВГ и СЧ и эффективности процесса КАРС при переходе от с-GaP к ПФГ. Последний является четырёхволновым взаимодействием, интенсивность которого пропорциональна $I_1^2 I_2$, где I_1 – интенсивность излучения на длине волны 1,064 мкм, а I_2 – интенсивность излучения континуума на определённой длине волны. Можно было бы ожидать, что за счёт этого роль эффектов локализации света при КАРС будет проявляться сильнее, чем при генерации ВГ и СЧ, поскольку в нелинейную поляризацию входит дополнительный фактор локального поля (см. гл. 3). Вместе с тем, стоит отметить, что КАРС в использованной нами геометрии („на отражение“, см. рис. 5.15) отличается большей величиной расстройки волновых векторов, чем процессы генерации ВГ и СЧ. Наконец, заметим, что рассеяние сигнала КАРС с длиной волны $(2/\lambda_1 - 1/\lambda_2)^{-1}$, происходит менее эффективно, чем рассеяние ВГ и СЧ с длинами волн $\lambda_2/2$ и $(1/\lambda_1 + 1/\lambda_2)^{-1}$. Здесь λ_1, λ_2 – длины волн излучений Nd:YVO₄ лазера и континуума соответственно.

Результаты измерений сигнала КАРС представлены на рис. 5.18. В спектрах для с-GaP и ПФГ хорошо заметна линия на длине волны 1, 024 мкм, которая соответствует частоте ТО фона 365 см⁻¹, нерезонансный сигнал КАРС практически отсутствует. Как видно из рис. 5.18а, для КАРС ситуация противоположна случаям генерации ВГ и СЧ: сигнал КАРС для ПФГ меньше, чем для с-GaP. Кроме того, поляризационная зависимость сигнала КАРС для ПФГ не является изотропной.

Анализ полученных результатов позволяет выявить ту роль, которую фазовое рассогласование играет при когерентных нелинейно-оптических процессах в неупорядоченных средах. Со времён классической работы Куртца и Перри по генерации ВГ в порошках [221] хорошо известно, что эффективностью нелинейно-оптических процессов в таких средах можно управлять, варьируя размер частицы. Пусть у нас есть набор из N нанокристаллов, а размер каждого нанокристалла L меньше, чем длина когерентности нелинейно-оптического процесса l_{coh} ; пусть, кроме того, мы можем пренебречь эффектами интерференции волн, прошедших через нанокристаллы и рассеянных на них. Тогда интенсивность излучения СЧ I_{SF} , генерируемого в такой среде, будет являться суммой интенсивностей излучений СЧ, генерируемых в одном нанокристалле $I_{SF, 1}$,

$$I_{SF, 1} \propto \frac{|\chi^{(2)}|^2}{n(\lambda_1)n(\lambda_2)n(\lambda_3)\lambda_3^2} L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) I_1 I_2 , \quad (5.7)$$

где $\lambda_3 = (\lambda_1^{-1} + \lambda_2^{-1})^{-1}$ – длина волны СЧ, I_1 и I_2 – интенсивности взаимодействующих волн с длинами λ_1 и λ_2 , $\chi^{(2)}$ – квадратичная нелинейная восприимчивость, а $\Delta k = k_1 + k_2 - k_3$ – расстройка волновых векторов нелинейной поляризации и СЧ.

В рассматриваемых нами экспериментах взаимодействие волн было близко к коллинеарному. Учитывая дисперсию показателей преломления [222], мы рассчитали длины когерентности для генерации ВГ и СЧ, а также для процесса КАРС (рис. 5.19). Представляется полезным сравнить рассчитанные величины l_{coh} с размерами нанокристаллов.

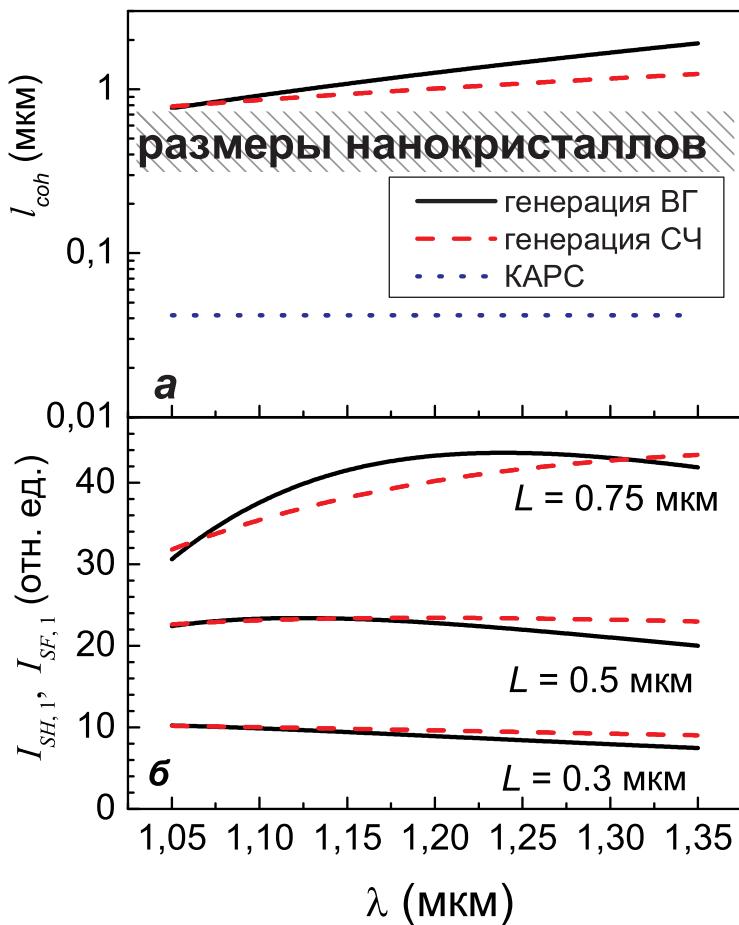


Рис. 5.19. а) Длины когерентности для процессов генерации ВГ, СЧ и КАРС в GaP. Штриховкой отмечен типичный размер нанокристаллов в ПФГ. б) Интенсивности $I_{SH,1}$ and $I_{SF,1}$ в нанокристаллах GaP для различных размеров нанокристалла L как функция длины волны излучения континуума.

Как видно из рис. 5.19, КАРС отличается очень малой длиной когерентности, которая на порядок ниже типичного размера нанокристалла в ПФГ. Следовательно, в ПФГ нельзя ожидать усиления сигнала КАРС ни за счёт роста средней величины нелинейной поляризации интерференции, ни за счёт случайного фазового квазисогласования, поскольку для обоих этих процессов требуется, чтобы размер нанокристалла был сравним с длиной когерентности. Напротив, случайная интерференция волн, содержащих все фазы приведет к падению сигнала в ПФГ по сравнению с c-GaP, что и наблюдается в эксперименте (см. рис. 5.18).

Напротив, для генераций ВГ и СЧ длина когерентности в несколько раз превосходит размер нанокристаллов, что делает возможным усиление этих сигналов. Как видно из рис. 5.19б, $I_{SH,1}$ и $I_{SF,1}$ возрастают с увеличением

размера нанокристалла. Тем не менее, зависимость этих сигналов от длины волны достаточно слабая и сама по себе не может объяснить наблюдавшегося роста сигнала ВГ с уменьшением длины волны.

Чтобы объяснить полученные результаты, необходимо учесть, во-первых, длину взаимодействия и, во-вторых, число наночастиц, участвующих в нелинейно-оптическом процессе в ПФГ. Для случаев генерации ВГ и СЧ длина когерентности несколько больше, чем типичный размер нанокристалла, при этом оказывается возможным так называемое фазовое квазисогласование в случайной среде [201, 221, 223]. С уменьшением длины волны эффективность рассеяния света возрастает, что, в свою очередь, увеличивает время жизни фотона в слое ПФГ, его среднюю длину пути в пористой среде и число нанокристаллов, принимающих участие в процессах генерации ВГ и СЧ. Как следствие, для более коротких длин волн увеличивается и эффективность указанных процессов. В случае же КАРС, отличающегося малой по сравнению с размерами наночастиц длиной когерентности, то для него увеличение длины взаимодействия не может компенсировать малость сигнала, генерируемого одной наночастицей. Более того, реально существующий разброс в размерах наночастиц приводит к различным фазам генерируемых волн, что, в конечном счёте, обусловливает их деструктивную интерференцию. Наконец, резонансный характер регистрируемого сигнала КАРС не позволяет перейти к более коротким длинам волн. Всё вышесказанное, однако, не исключает возможности эффективной генерации КАРС в ПФГ при оптимальном подборе длин волн взаимодействия и пористости образца.

С данным выводом согласуется и зависимость величин сигналов ВГ от времени жизни фотонов в пористом слое, измеренного методом оптического гетеродинирования (гл. 2). Зависимость эффективности генерации ВГ от времени жизни фотона τ в слоях ПФГ различной пористости приведена на рис. 5.20а. Пересчитав время жизни в длину взаимодействия $L_{int} = c\tau/n$, получим зависимость сигнала ВГ от величины L (рис. 5.20б). Последняя

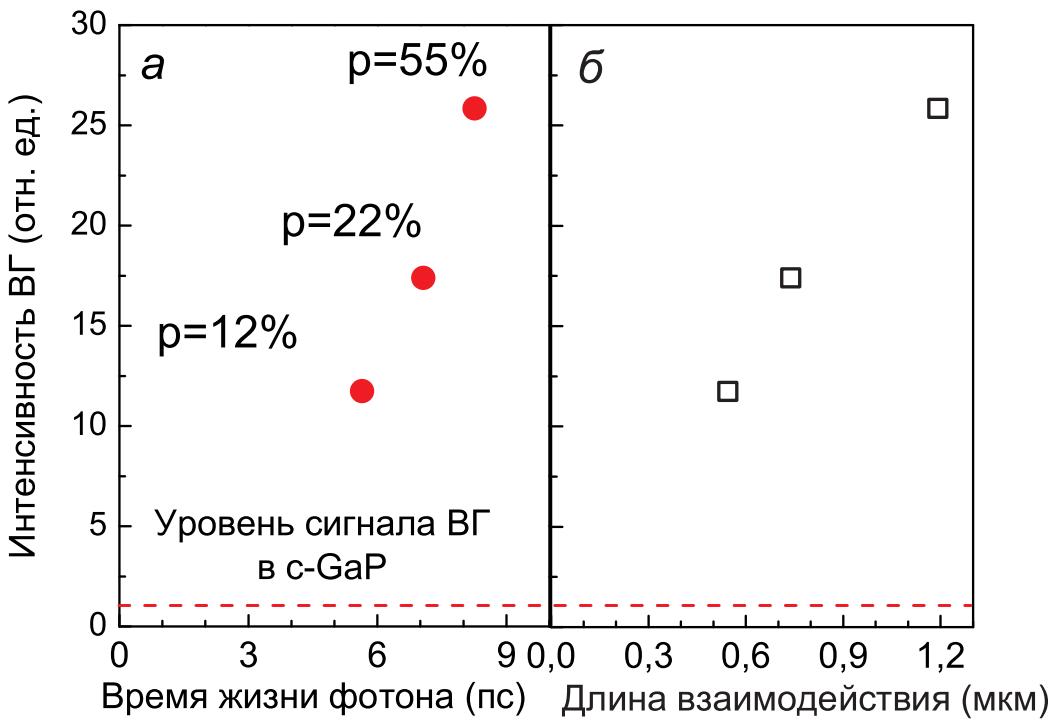


Рис. 5.20. а) Зависимость сигнала ВГ от времени жизни фотона в пористом слое (а) и длины взаимодействия (б).

зависимость близка к линейной, что не противоречит предположению о фазовом квазисогласовании в слое ПФГ. В рамках данного предположения наблюдавшаяся зависимость сигналов ВГ и СЧ от длины волны может быть объяснена увеличением длины взаимодействия при уменьшении длины волны.

5.4. Выводы

В результате исследования нелинейно-оптических процессов в оптически неоднородных средах нами были получены следующие результаты:

1. Уменьшение фазовой расстройки для процесса генерации ВГ в многослойных периодических структурах на основе микропористого кремния приводит к существенному увеличению эффективности данного процесса, которой можно управлять, меняя как величину периода структуры, так и угол падения излучения на структуру.

2. Многослойные структуры, сформированные анизотропными слоями ПК, открывают дополнительные возможности для фазового согласования процессов генерации ВГ и ТГ. В частности, в тех случаях, когда длина

волны излучения на основной частоте или частоте гармоники попадает в ФЗЗ, обнаружено существенное изменение ориентационных зависимостей сигналов ВГ и ТГ, обусловленное различием в положении ФЗЗ для обычных и необыкновенных волн.

3. Обнаружено усиление эффективности генерации оптических гармоник и суммарной частоты в ПФГ по сравнению с c-GaP. При этом сигнал гармоник оказывается в сильной степени деполяризован. Эффективность данных процессов существенно зависит от длины волны накачки. Зависимости сигнала ВГ от времени жизни фотона в пористом слое указывают на возможность так называемого фазового квазисогласования в оптически неоднородном слое ПФГ при рассеянии излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были изучено влияние структурных характеристик пористых полупроводников и диэлектриков на их оптический отклик. В результате выполненных экспериментальных и теоретических исследований были получены следующие результаты:

1. Разработаны методы изготовления образцов пористого кремния, окисленного пористого кремния, пористого фосфида галлия и пористого оксида алюминия с анизотропным расположением пор, что дало возможность получать слои с большой величиной двулучепреломления (до 0,24 в инфракрасном диапазоне), в том числе при нормальном падении света на образец, а также реализовать новые фотонные среды, проявляющие эффекты слабой локализации оптического излучения. Развита методика формирования многослойных периодических структур на основе пористого кремния и окисленного пористого кремния.

2. Экспериментально и теоретически исследовано явление двулучепреломления формы в пористых полупроводниках и диэлектриках. Определены величины показателей преломления и величин двулучепреломления в широком спектральном диапазоне в зависимости от пористости и средних размеров пор и нанокластеров. С использованием приближения эффективной среды развита теоретическая модель, описывающая двулучепреломление формы, и указаны границы применимости этой модели. Разработан новый подход, принимающий во внимание размер пор и наночастиц и учитывающий эффекты динамической деполяризации.

3. Экспериментально изучено рассеяние света в пористом фосфиде галлия. Методом оптического гетеродинирования рассеянного сигнала опреде-

лено время жизни фотона в пористом слое и длина его свободного пробега. Установлено, что последняя величина уменьшается с увеличением пористости, что указывает на усиление рассеяния света.

4. Впервые теоретически установлена возможность и экспериментально реализовано фазовое согласование генерации второй и третьей гармоник в слоях пористого кремния и генерации третьей гармоники в окисленном пористом кремнии. Определены условия фазового синхронизма для этих материалов. Показано, что заполнение пор диэлектрическими жидкостями позволяет изменить условия синхронизма и добиться фазово согласованной генерации второй гармоники в мезопористом кремнии. С использованием перестраиваемого по длине волны излучения параметрического генератора света реализован режим синхронной генерации третьей гармоники в пористом кремнии и окисленном пористом кремнии. Наличие синхронной генерации подтверждается существенным увеличением сигнала гармоники и изменением вида её ориентационных зависимостей. Все экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с результатами расчётов.

5. Впервые установлена зависимость эффективности процессов генерации гармоник в пористом кремнии от среднего размера пор и нанокристаллов. Обнаружено падение сигналов второй и третьей гармоник в микропористом кремнии более, чем на порядок по сравнению с кристаллическим кремнием. В мезопористом кремнии, напротив, зафиксирован рост эффективности генерации второй и третьей гармоник по сравнению с кристаллическим кремнием. В мезопористом кремнии обнаружено увеличение сигналов второй и третьей гармоник с возрастанием пористости пленок пористого кремния. Обнаружена также тенденция к деполяризация гармоник с ростом пористости. Полученные результаты не могут быть объяснены в рамках приближения эффективной среды. Предложено объяснение полученных результатов, связывающее рост эффективности процессов генерации гармоник с увеличением локального поля в пористом слое за счёт рассеяния на наночастицах и порах и многократной интерференции рассе-

янного излучения.

6. Проведенные эксперименты по генерация гармоник в многослойных периодических структурах на основе как микро-, так и макропористого кремния подтверждают возможность управления эффективностью генерации гармоник в таких структурах путем изменения как величины периода структуры, так и угла падения излучения на структуру. Обнаружена модификация ориентационных зависимостей сигналов гармоники в многослойных структурах, образованных анизотропными слоями пористого кремния; данный эффект обусловлен различием в положении фотонных запрещенных зон для обычновенных и необыкновенных волн.

7. Обнаружен рост эффективности генерации оптических гармоник и суммарной частоты в пористом фосфиде галлия более, чем на порядок по сравнению с кристаллическим фосфидом галлия (до 1% при интенсивности излучения накачки в 10^{11} Вт/см²). Установлено, что эффективность данных процессов существенно зависит от длины волны накачки, возрастаая по мере уменьшения последней. Данный эффект рассматривается как проявление слабой локализации света в пористом слое. Зависимости сигнала ВГ от времени жизни фотона в пористом фосфиде галлия указывают на возможность так называемого фазового квазисогласования в оптически неоднородном слое пористого фосфида галлия при увеличении длины пробега фотона в нем за счет рассеяния излучения.

Автор выражает свою искреннюю признательность и благодарность профессорам П.К. Кашкарову, В.Ю. Тимошенко, А.М. Желтикову за постоянное внимание к работе, поддержку и инициирование ряда исследований и всем коллегам, работавшим вместе с ним при выполнении данных исследований: А.И. Ефимовой, А.Б. Федотову, Д.А. Сидорову-Бирюкову, А.В. Зотееву, В.М. Гордиенко, Е.А. Астровой, Б.П. Горшунову, А.А. Волкову, С.О. Конорову, В.А. Мельникову, С.В. Заботнову, Е.Ю. Крутковой, К.П. Бестемьянову, А.А. Подшивалову, Л.П. Кузнецовой, Г.М. Зайцеву, Д.А. Мамичеву, И.А. Остапенко, Н.А. Пискунову, А.Ф. Константиновой, К.Б. Имангазиевой, Е.М. Степович, А.А. Иванову, Д.А. Иванову, С.А. Гаврилову, Э. Гроссу, Д. Ковалеву, Н. Кюнцнеру, Й. Динеру, Ф. Коху, В.В. Яковлеву, Г.И. Петрову, Т.С. Перовой, Дж. Хаусу, чья неоценимая помощь и содействие на всех этапах работы весьма способствовала ее выполнению.

Автор также глубоко обязан своей семье за помощь, поддержку и понимание, без которых выполнение данной работы было бы невозможным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. H., Pernicore N., Ramsey J. D. F., Sing K. S. W., Unger K. K. Recommendations for the characterization of porous solids // Pure Appl. Chem. – 1994. – V. **66**, No. 8. – P. 1739-1758.
2. Улин В. П., Конников С. Г. Природа процессов электрохимического по-рообразования в кристаллах А^{III}В^V. Часть I. // Физика и техника полупроводников.– 2007.– Т. **41**, вып. 7.– С. 854 - 866.
3. Uhlig A. Electrolytic shaping of germanium and silicon // Bell Syst. Tech. – 1956. – V. **35**, No. 2. – P.333-347.
4. Imai K. A new dielectric isolation method using porous silicon // Solid-State Electron. – 1981. – V. **24**, No. 2. – P. 159-164.
5. Bomchil G., Halimaoi A., Herino R. Porous Silicon: the Material and Its Application in Silicon-on-Insulator technologies // Appl. Surf. Sci.– 1989.– V. **41/42**.– P.604-613.
6. Лабунов В.А., Бондаренко В.П., Борисенко В.Е. Получение, свойства и приме-нение пористого кремния // Зарубежная электронная техника.– 1978.– №15.– С.3-27.
7. Canham L. T. Silicon Quantum Wire Array Farbication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers // Appl. Phys. Lett.– 1990.– V.**57**.– P.1046-1048.

8. Cullis A.G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. **82**, No. 3. – P.909-965.
9. Smith R. L., Collins S. D. Porous silicon formation mechanisms // *J. Appl. Phys.* – 1992.– V.**70**, No. 8.– P. R1-R30.
10. Lehmann V., Gösele U. Porous silicon formation: A quantum wire effect // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – V. **58**, No. 8. – P. 856-859.
11. Pickering C., Beale M. I. J., Robbins D. J., Pearson P. J., Greet R. Optical studies of the structure of porous silicon films formed in p-type degenerate and non-degenerate silicon // *J. Phys. C: Sol. St. Phys.* – 1984.– V. **17**, No. 10.– P. 6535-6552.
12. Parkhutik V., Ibarra E. The role of hydrogen in the formation of porous structures in silicon // *Mater. Sci. Engineer. B.* – 1999.– V. **58**, No. 1-2.– P. 95-99.
13. Theiß W. Optical properties of porous silicon // *Surf. Sci. Rep.* – 1997.– V. **29**.– P. 91-192.
14. Pavesi L. Porous silicon microcavities // *La Rivista del Nuovo Cimento.* – 1997. – V. **20**, Ser. 4, No. 10.– P. 1 - 76
15. Lehmann V., Stengl R., Luigart A. On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon // *Mat. Sci. Eng. B.* – 2000. – V. **69-70**.– P. 11-22.
16. Cullis A. G., Canham L. T. Light from silicon // *Nature.* – 1991.– V.**353**.– P. 335.
17. Künzner N., Kovalev D., Diener J., Gross E., Timoshenko V.Yu., Polisski G., Koch F., Fujii M. Giant birefringence in anisotropically nanostructured silicon // *Opt. Lett.* – 2001. – V. **26**, No. 16.– P. 1265-1267.

18. Golovan L.A., Melnikov V.A., Konorov S.O., Fedotov A.B., Timoshenko V.Yu., Zheltikov A.M., Kashkarov P.K., Ivanov D.A., Petrov G.I., Yakovlev V.V. Linear and nonlinear optical anisotropy of amorphous oxidized silicon films induced by a network of pores // Phys. Rev. B. – 2006. – V. **73**, No. 11. – P. 115337-1 - 115337-5.
19. Golovan L. A., Ivanov D. A., Melnikov V. A., Timoshenko V. Yu., Zheltikov A. M., Kashkarov P. K., Petrov G. I., Yakovlev V. V. Form birefringence of oxidized porous silicon // Appl. Phys. Lett. - 2006.– V. **88**, No. 12.– P.241113-1 - 241113-3.
20. Salonen J., Lehto V.-P., Laine E. Thermal oxidation of free-standing porous silicon films // Appl Phys. Lett.– 1997.– V. **70**, No. 5 .– P. 637-639.
21. Unagami T. Oxidation of Porous Silicon and Properties of Its Oxide Film // Jpn. J. Appl. Phys.– 1980.– V. **19**, No. 2.– P. 231-241.
22. Yon J.J., Barla K., Herino R., Bomchil G. The kinetics and mechanism of oxide laye formation from porous silicon formed on *p*-Si substrates // J. Appl. Phys. – 1987. – V. **62**, No. 3. – P. 1042-1048.
23. Nakamura M., Mochizuki Y., Usami K., Itoh Y., Nozaki T. Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO_x) // Sol. St. Comm. – 1984. – V. **50**, No. 12. – P. 1079-1081.
24. Иванов Д. А. и др. Получение и электронномикроскопическое исследование окисленных пленок пористого кремния / Д. А. Иванов, В. А. Мельников, Л. А. Головань и др. Получение и электронномикроскопическое исследование окисленных плёнок пористого кремния// XX Российская конференция по электронной микроскопии. Сборник тезисов. – Черноголовка, 2004. – С. 33.
25. Sutherland R. L. Handbook on Nonlinear Optics. New York: Dekker, 1996. – 685 p.

26. Erné B. High quantum yield III-V photoanodes: PhD. thesis, University of Utrecht, Utrecht, the Netherlands, 1995. – 156 p.
27. Tjerkstra R. W., Gómez Rivas J., Vanmaekelbergh D., Kelly J. J. Porous GaP multilayers formed by electrochemical etching // Electrochemical and Solid-State Letters.– 2002.– V. 5, No. 5.– P. G32-G37.
28. Bret B. P. J. Multiple light scattering in porous gallium phosphide: PhD. thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2005.– 144 p.
29. Белогорохов А. И., Караванский В. А., Образцов А. Н., Тимошенко В. Ю. Интенсивная фотолюминесценция в пористом фосфиде галлия // Письма в ЖЭТФ.– 1994.– Т. 60, вып.4.– С. 262-266.
30. Зотеев А. В., Кашкаров П. К., Образцов А. Н., Тимошенко В. Ю. Электрохимическое формирование и оптические свойства пористого фосфида галлия // ФТП.– 1996.– Т. 30, вып. 8.– С. 1473-1478.
31. Tiginyanu I. M., Kravetsky I. V., Monecke J., Cordts W., Marowsky G., Hartnagel H. L. Semiconductor sieves as nonlinear optical materials // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 77, No. 15.– P. 2415-2417.
32. Головань Л. А., Мельников В. А., Коноров С. О., Федотов А. Б., Гаврилов С. А., Желтиков А. М., Кашкаров П. К., Тимошенко В. Ю., Петров Г. И., Ли Л., Яковлев В. В. Эффективная генерация второй гармоники при рассеянии в пористом фосфиде галлия // Письма в ЖЭТФ.– 2003.– Т. 78, вып. 3-4.– С. 229-233.
33. Mel'nikov V.A., Golovan L.A., Konorov S.O., Muzychenko D.A., Fedotov A.B., Zheltikov A.M., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Second-harmonic generation in strongly scattering porous gallium phosphide // Appl. Phys. B.– 2004.– Vol. 79, No. 2.– P. 225 - 228.
34. Saito M., Miyagi M. Anisotropic optical loss and birefringence of anodized alumina film // JOSA A.– 1989.– V. 6, No. 12, P. 1895-1901.

35. Masuda H., Yada K., Osaka A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution // Jpn. J. Appl. Phys.– 1998.– V. **37**, No. 11A.– P. L1340-L1342
36. Jessensky O., Müller F., Gösele U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // Appl. Phys. Lett.– 1998.– V. **72**, No. 10.– P. 1173-1175.
37. De Laet J. , Terryn H., Vereecken J. Development of an optical model for steady state porous films on aluminium formed in phosphoric acid // Thin solid films.– 1998.– V. **320**.– P. 241-252.
38. Yasui K., Nishio K., Nunokawa H., Masuda H. Ideally ordered anodic porous alumina with sub-50 nm hole intervals based on imprinting using metal molds // J. Vac. Sci. Tech. B.– 2005.– V. **23**, No. 4.– P. L9 - L12.
39. Sakoda K. Optical Properties of Photonic Crystals. Berlin - Heidelberg: Springer, 2001. - 226 p.
40. Yablonovitch E. Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics // Phys. Rev. Lett.– 1987.– V. **58**, no. 20 .– P. 2059-2062.
41. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // Phys. Rev. Lett .– 1987 .– V. **58**, No. 23 .– P. 2486 - 2489.
42. Гапоненко С.В. Фотонные кристаллы / в А.В. Фёдоров (ред.) Оптика наноструктур. СПб.: Недра, 2005. С. 1-48.
43. Masuda H., Ohya M., Ason H. Nakao M., Nohtomi M., Tamamura T. Photonic crystal using anodic porous alumina // Jpn. J. Appl. Phys.– 1999.– V. **38**, No. 12.– P. L1403-L1405.
44. Masuda H., Ohya M., Ason H., Nishio K. Photonic band gap in naturally occurring ordered anodic porous alumina // Jpn. J. Appl. Phys.– 2001.– V. 40, No. 11B.– P. L1217-L1219.

45. Мельников В.А., Л.А. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К., Гаврилов С.А., Кравченко Д.А., Пархоменко Ю.Н., Скрылева Е.А.. Оптическая анизотропия и фотонная запрещенная зона в слоях пористого оксида алюминия // Вестник Московского университета, Сер. Физическая.– 2003.– №4.– С.43 - 47
46. Mikulskas I., Juodkazis S., Jagminas A., Meskinis S., Dumas J. D., Vaitkus J., Tomasiunas R. Aluminium oxide film for 2D photonic structure: room temperature formation // Opt. Mat.– 2001.– V. **17**.– P. 343 - 346.
47. Vincent G. Optical properties of porous silicon superlattices // Appl. Phys. Lett.– 1994.– V. **64**, No. 18.– P.2367-2369.
48. Setzu S., Solsona P., Létant S., Romestain R., Vial J.C. Microcavity effect on dye impregnated porous silicon samples // Eur. Phys. J. Applied Physics.– 1999.– V. **7** .– P. 59-63.
49. Pavesi L., Panzarini G., Andreani L.C. All-porous silicon-coupled microcavities: experiment versus theory // Phys. Rev. B.– 1998.– V. **58**, No. 23.– P. 15794-15800.
50. Reece P.J., Lérondel G., Zheng W.H., Gal M. Optical microcavities with subnanometer linewidth based on porous silicon // Appl. Phys. Lett. – 2002.– V. **81**, No. 26.– P. 4895-4897
51. Krüger M., Berger M. G., Marso M., Reetz W., Eickhoff Th., Loo R., Vescan L., Thönissen M., Lüth H., Arens-Fisher R., Hilbrich S., Theiß W. Color-sensitive Si-photodiode using porous silicon interference filters // Jpn. J. Appl. Phys.– 1997.– V. **36**.– P. L24-L26.
52. Zangooie S., Janson R., Arwin H. Reversible and irreversible control of optical properties of porous silicon superlattices by thermal oxidation, vapor adsorption, and liquid penetration // J. Vac. Sci. Technol. A.– 1998.– V. **16**.– P. 2901-2912.

53. Canham L., Stewart M. P., Buriak J.M., Reeves C. L., Anderson M., Squire E. K., Allcock P., Snow P. A. Derivatized porous silicon mirrors: implantable optical components with slow resorbability // Phys. Stat. Sol. (a). – 2000. – V. **182**. – P. 521-525.
54. Chan S., Fauchet P. M., Li Y., Rothberg L. J., Miller B. L. Porous silicon microcavities for biosensing applications // Phys. Stat. Sol. (a). – 2000. – V. **182**. – P. 541-546.
55. Mattei G., Alieva E. V., Petrov J. E., Yakovlev V. A. Enchancement of adsorbate vibration due to interaction with microcavity mode in porous silicon superlattice // Surf. Sci.– 1999. – V. **427-428**. – P. 235-238.
56. Kuzik L. A., Yakovlev V. A., Mattei G. Raman scattering enhancement in porous silicon microcavity // Appl. Phys. Lett.– 1999. – V. **75**, No. 13.– P. 1830-1832.
57. Saarinen J. J., Weiss S. M., Fauchet P. M., Sipe J. E. Optical sensor based on resonant porous silicon structures // Optics Express. – 2005. – V. **13**, No. 10. – P. 3754-3764.
58. Guillermain E., Lysenko V., Orobouchouk R., Benyattou T., Roux S., Pillonnet A., Perriat P. Bragg surface wave device based on porous silicon and its application for sensing // Appl. Phys. Lett. – 2007. – V. **90**, No. 24. – P. 241116-1 - 241116-3.
59. Lérondel G., Romestain R., Vial J. C., Thönissen M. Porous silicon lateral superlattices // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. **71**, No. 2.– P. 196-198.
60. Grüning U., Lehmann V. Fabrication of 2-D infrared Photonic Crystals in macroporous silicon./ in Soukoulis C. M. (Ed.) Photonic Band Gap Materials, Dordrecht: Kluwer, 1996.–P. 453-464.
61. Schilling J., Müller F., Matthias S., Wehrspohn R. B., Gösele U., Busch K. Three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon with

- modulated pore diameter // Appl. Phys. Lett.– 2001.– V. **78**, No. 9 – P. 1180-1182.
62. Matthias S., Müller F., Gösele U. Simple cubic three-dimensional photonic crystals based on macroporous silicon and anisotropic posttreatment // J. Appl. Phys.– 2005.– V. **98**, No. 2. – P. 023524-1 - 023524-1.
63. Schilling J., Birner A., Müller F., Wehrspohn R. B., Hillebrand R., Gösele U., Busch K., John S., Leonard S. W., van Driel H. M. Optical characterisation of 2D macroporous silicon photonic crystals with bandgaps around 3.5 and 1.3 μm // Opt. Materials. – 2001. – V. **17**, No. 1-2. – P. 7-10.
64. Richter S., Hillebrand R., Jamois C., Zacharias M., Gösele U., Schweizer S. L., Periodically arranged point defects in two-dimensional photonic crystals // Phys. Rev. B. – 2004. – V. **70**, No. 19. – P. 193302-1 - 193302-4.
65. Genereux F., Leonard S.W., van Driel H.M., Birner A., Gösele U. Large birefringence in two-dimensional silicon photonic crystals // Phys. Rev. B. – 2001. – V. **63**. – P. 161101-1 - 161101-4.
66. Гук Е.Г., Ткаченко А.Г., Токранова Н.А., Границына Л.С., Астрова Е.В., Подласкин Б.Г., Нащекин А.В., Шульпина И.Л., Рутковский С.В. Кремниевые структуры с диэлектрической изоляцией, полученные вертикальным анизотропным травлением // Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. **27**, вып. 9. – С. 64-71.
67. Толмачев В.А., Границына Л.С., Власова Е.Н., Волчек Б.З., Нащекин А.В., Ременюк А.Д., Астрова Е.В. Одномерный фотонный кристалл, полученный с помощью вертикального анизотропного травления кремния // ФТП. – 2002. – Т. **36**, вып. 8. – С. 996-1000.
68. Астрова Е.В., Perova T.S., Толмачев В.А., Ременюк А.Д., Vij J., Moore A. Двулучепреломление инфракрасного света в искусственном

кристалле, полученном с помощью анизотропного травления кремния // ФТП. – 2003. – Т. **37**, вып. 4. – С. 417-421.

69. Kendall D.L. Vertical etching of silicon at very high aspect ratios // Ann. Rev. Mater. Sci. – 1979. – V. **9**. – P. 373-403.
70. Ременюк А.Д., Астрова Е.В., Витман Р.Ф., Perova T.S., Толмачев В.А., Vij J. Исследование ориентации жидкокристаллической смеси E7 в композитных фотонных кристаллах на основе монокристаллического кремния // Физика твердого тела .– 2006 .– Т. **48**, вып. 2 .– С. 361-367.
71. Круткова Е.Ю., Тимошенко В.Ю., Головань Л.А., Кацкаров П.К., Астрова Е.В., Перова Т.С., Горшунов Б.П., Волков А.А. Инфракрасная и субмиллиметровая спектроскопия щелевых кремниевых структур. // ФТП. – 2006. – Т. **40**, вып. 7. – С. 855 - 860.
72. Sipe J. E., Boyd R.W. Nanocomposite Materials for Nonlinear Optics Based on Local Field Effects. / in V. M. Shalaev (Ed.). Optical Properties of Nanostructured Random Media.– Topics Appl. Phys.– 2002 .- V. **82**.– P. 1–19 .– Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2002
73. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970. – 856 с.
74. Ярив А., Юх. П. Оптические волны в кристаллах. М.: Наука, 1987. – 616 с.
75. Wiener O. Die Theorie des Mischkorpers für das Feld der statonären Stromüng i. die mittelwertsatze für Kraft, Polarisation und Energie // Der Abhandlungen der Mathematisch- Physischen Klasse der Königl. Sachsischen Gesellschaft der Wissenschaften.– 1912.– B. **32**.– S.509-604.
76. Maxwell Garnett J.C. Colours in metal glasses and in metallic films // Phil. Trans. R. Soc. Lond.– 1904.– V. **203**.– P. 385-420

77. Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen // Ann. Phys.(Leipzig).– 1935.– V. **24**.– P. 634–664.
78. Ландау Л. Д. , Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2003.– 656 с.
79. Looyenga H. Dielectric constants of heterogeneous mixtures // Physica.– 1965.– V. **31**. – P. 401-406.
80. Bergman D. J. The dielectric constant of a composite material - a problem in classical physics // Phys. Rep.– 1978.– V. 43.– P.377.
81. Виноградов А.П. Электродинамика композитных материалов. М.: УРСС, 2001. –208 с.
82. Венгер Є. Ф., Гончаренко А. В., Дмитрук М. Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. Київ: Наукова думка.– 1999. –348 с.
83. Spanier J. E., Herman I. P. Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films // Phys. Rev. B.- 2000.-V. **61**, No. 15.- P. 10437 – 10450.
84. Ghiner A. V., Surdutovich G. I. Method of integral equations and an extinction theorem for two-dimensional problems in nonlinear optics // Phys. Rev. A.– 1994.– V. **50**, No.1.– P. 714–723
85. Kovalev D., Heckler H., Polisski G., Koch F. Optical Properties of Si Nanocrystals // Phys. Stat. Sol. (b).– 1999.– V. **215**.– P. 871-932.
86. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L., Porous Silicon: a Quantum Sponge Structure for Silicon Based Optoelectronics // Surface Science Reports.– 2000.– V. **38**, 1-126 .

87. Страшникова М.И., Возный В.Л., Резниченко В.Я., Гайворонский В.Я. Оптические свойства пористого кремния // ЖЭТФ.– 2001.– Т.120, №2(8).– С.409-413.
88. Головань Л.А., Константина А.Ф., Имангазиева К.Б., Круткова Е.Ю., Тимошенко В.Ю., Кащаров П.К. Дисперсия оптической анизотропии в пленках наноструктурированного кремния // Кристаллография.– 2004.– Т. 49, №1.– С. 174-178
89. Künzner N., Diener J., Gross E., Kovalev D., Timoshenko V. Yu., Fujii M. Form birefringence of anisotropically nanostructured silicon // Phys. Rev. B .– 2005.– V. 71, No.19.– P. 195304-1 - 195304-8.
90. Kochergin V., Christophersen M., Föll H. Effective medium approach for calculations of optical anisotropy in porous materials // Appl. Phys. B.– 2004.– V. 79, P. 731–739.
91. Тамм И. Е. Основы теории электричества. М.: Физматлит, 2003. – 616 с.
92. Киттель Ч. Физика твердого тела. М.: Наука, 1990. – 789 с.
93. Meier M., Wokaun A. Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization // Opt. Lett. – 1983. – V. 8, No. 11. – P. 581-583.
94. Wokaun A., Gordon J.P., Liao P.F. Radiation damping in surface-enhanced Raman scattering // Phys. Rev. Lett. – 1982. – V. 48, No. 14. – P. 957-960.
95. Martin O.J.F., Piller N.B. Electromagnetic scattering in polarizable backgrounds // Phys. Rev. E. – 1998. – V. 58, No. 3. – P. 3909-3915.
96. Draine B.T. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains // Astrophys. J. – 1988. – V. 333. – P. 848–872.

97. Soller B. J., Hall D. G. Dynamic modifications to the plasmon resonance of a metallic nanoparticle coupled to a planar waveguide: beyond the point-dipole limit // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2002 .– **19**, No.5 .– P. 1195-1203.
98. Mallet P., Guérin C. A., Sentenac A. Maxwell-Garnett mixing rule in the presence of multiple scattering: Derivation and accuracy // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. **72**, No. 1. – P. 014205-1 - 014205-9.
99. Guérin C. A., Mallet P., Sentenac A. Effective-medium theory for finite-size aggregates // *J. Opt. Soc. Am.* – 2006.– V. **23**, No. 2. – P. 349-358.
100. Заботнов С.В. Фотонные среды на основе нано - и микроструктурированного кремния. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2006. – 122 с.
101. Kozlov G., Volkov A.A. Coherent source submillimeter wave spectroscopy. / in G. Grüner (Ed.) . Millimeter and Submillimeter Wave Spectroscopy of Solids. – Berlin: Springer, 1998 .– P. 51 –110.
102. Стрэттон Дж. Теория электричества. М.:ГИТЛ, 1947. – 538 с.
103. Страшникова М. И. Об измерении дисперсии показателя преломления пористого кремния // Оптика и спектроскопия. – 2002.– Т. **93**, № 1 .– С. 142
104. Pastrnak J., Vedam K. Optical anisotropy of silicon single crystal // *Phys. Rev. B* .– 1971.– V. **3**, No. 8.– P. 2567 - 2574.
105. Компан М. Е., Салонен Я., Шабанов И. Ю. Аномальное двулучепреломление света в свободных пленках пористого кремния // ЖЭТФ.– 2000.– Т. **117**, №2.– С. 368 - 374.
106. Сарбей О. Г., Фролова Е. К., Федорович Р. Д., Данько Д. Б. Двулучепреломление пористого кремния // ФТТ. – 2000. – Т. **42**, вып. 7. – С. 1205-1206.

107. Kovalev D., Polisski G., Diener J., Heckler H., Künzner N., Timoshenko V. Yu., Koch F. Strong in-plane birefringence in nanostructured silicon // Appl. Phys. Lett.– 2001.– V. **78**.– P. 916–918 .
108. Кузнецова Л.П., Ефимова А.И., Осминкина Л.А., Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кацкаров П.К. Исследование двулучепреломления в слоях пористого кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии // ФТТ.– 2002.– Т. **44**, вып. 5.– С. 780-784.
109. Пискунов Н.А., Заботнов С.В., Мамичев Д.А., Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кацкаров П.К. Модификация двулучепреломляющих свойств наноструктурированного кремния при изменении уровня легирования подложки бором // Кристаллография.– 2007.– Т. **52**, № 4.– С. 711-715.
110. Mihalcescu I., Lerondel G., Romestain R. Porous silicon anisotropy investigated by guided light // Thin Solid Films.– 1997.– V. **297**, No. 1-2.– P. 245-249.
111. Timoshenko V.Yu., Osminkina L.A., Efimova A.I., Golovan L.A., Kashkarov P.K., Kovalev D., Künzner N., Gross E., Diener J., Koch F. Anisotropy of optical absorption in birefringent porous silicon // Phys. Rev. B. – 2003. – V. **67**, No. 11. – P. 113405-1 - 113405-4
112. Воронкова Е. М., Гречушников Б. Н., Дицлер Г.И. и др. Оптические материалы для инфракрасной техники, М.: Наука, 1965.– 332 с.
113. Aspnes D. E., Studna A. A. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, and InSb from 1.5 to 6.0 eV // Phys. Rev. B.– 1983.– V. **27**, No.2.– P. 985-1009.
114. Ефимова А.И., Круткова Е.Ю., Головань Л.А., Фоменко М.А., Кацкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Двулучепреломление и анизотропия оптического поглощения в пористом кремнии // ЖЭТФ. – 2007. – Т. **132**, вып. 3.- С. 680-693.

115. Головань Л.А., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю., Желтиков А.М. Генерация оптических гармоник в наноструктурах пористых полупроводников // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия.– 2005.– №2.– С. 31-40.
116. Tigranyan I. M., Kravetsky I. V., Langa S., Marowsky G., Monecke J., Föll H. Porous III–V compounds as nonlinear optical materials // Phys. Stat. Sol. (a).– 2003.– V. **197**, No. 2.– P. 549 – 555
117. Mel'nikov V.A., Golovan L.A., Konorov S.O., Muzychenko D.A., Fedotov A.B., Zheltikov A.M., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Second-harmonic generation in strongly scattering porous gallium phosphide // Applied Physics B.– 2004, V. **79**, No. 2.– P. 225 - 228.
118. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989.– 560 с.
119. Мельников В.А., Л.А. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К., Гаврилов С.А., Кравченко Д.А., Пархоменко Ю.Н., Скрылева Е.А.. Оптическая анизотропия и фотонная запрещенная зона в слоях пористого оксида алюминия // Вестник Московского университета, Сер. Физическая.– 2003, №4.– С.43-47.
120. Diener J., Künzner N., Kovalev D., Gross E., Timoshenko V. Yu., Polisski G. , Koch F. Dichroic Bragg reflectors based on birefringent porous silicon // Appl. Phys. Lett.– 2001.– V. **78**, No. 24.– P. 3887–3889.
121. Kashkarov P. K., Golovan L. A ., Fedotov A. B., Efimova A. I., Kuznetsova L. P., Timoshenko V. Yu., Sidorov-Biryukov D. A., Zheltikov A. M., Haus J. W. Photonic bandgap materials and birefringent layers based on anisotropically nanostructured silicon // J. Opt. Soc. Am. B.– 2002.– V. **19**, No. 9.– P. 2273-2281
122. Golovan L. A., Kashkarov P. K., Syrchin M. S., Zheltikov A. M. One-Dimensional Porous-Silicon Photonic Band-Gap Structures with Tunable

Reflection and Dispersion // Physica Status Solidi (a).– 2000.– V. **182**.– P. 437-442.

123. Krüger M., Hilbrich S., Thönissen M., Scheyen D., Theiß W., Lüth H. Suppression of ageing effects in porous silicon interference filters // Opt. Comm.–1998.– V. **146**, No. 1.– P. 309 - 315.
124. Исимару А. Распространение и рассеяние волн в случайно неоднородных средах. Т. 1– М: Мир, 1981.– 280 с.
125. Anderson P. W. Absence of diffusion in certain random lattices // Phys. Rev.– 1958.– V. **109**, No. 5. – P. 1492-1505.
126. Anderson P. W. The question of classical localization. A theory of white paint? // Philos. Mag.– 1985.– V. **52**.– P.505-511.
127. Kramer B., MacKinnon A. Localization: theory and experiment // Rep. Prog. Phys.– 1993.– V. **56**.– P. 1469-1564.
128. John S., Stephen M. J. Wave propagation and localization in a long-range correlated random potential // Phys. Rev. B.– 1983.– V. **28**, No. 11. – P. 6358-6368.
129. John S. Electromagnetic absorption in a disordered medium near a photon mobility edge // Phys. Rev. Lett.– 1984.– V. **53**, No. 22. – P. 2169-2172.
130. Sheng P. Scattering and localization of classical waves in random media. Singapore: World Scientific, 1990.– 660 p.
131. Ioffe A. F., Regel A. R. Non-crysalline, amorphous, and liquid electronic semiconductors // Progress in Semiconductors.– 1960.– V. **4**.– P. 237.
132. Lagendijk A., Gómez Rivas J., Imhof A., Schuurmans R.P.J., Sprik R. Propagation of light in disordered semiconductor materials / in C.M. Soukoulis (Ed.) Photonic Crystals and Light Localization in the 21st century. Dordrecht: Kluwer, 2001.– P. 447-473.

133. Seraphin B.O., Bennett H.E., Willardson R.W., Beer A.C. (eds.). Optical Properties of III-V Compounds. Semiconductors and Semimetals. V. 4.– New York: Academic, 1967.
134. Sutherland R. Handbook on Nonlinear Optics. New York: Marcel Dekker, 1996.– 685 p.
135. Бестемьянов К. П., Гордиенко В. М., Иванов А. А., Коновалов А. Н., Подшивалов А. А. Динамика распространения фемтосекундных ИК лазерных импульсов в сильно рассеивающей пористой среде, исследуемая по схеме оптического гетеродинирования // Квант. электроника.– 2004.– Т. 34, № 7. – С. 666-668.
136. Johnson P. M. , Imhof A., Bret B. P. J., Gómez Rivas J., Lagendijk A. Time-resolved pulse propagation in a strongly scattering material // Phys. Rev. E .– 2003.– V. 68, No. 1.– P. 016604-1 - 016604-9
137. Bergman J., Chemla D., Liao P., Glass A., Pinczuk A., Hart R., Olson D. Relationship between surface-enhanced Raman scattering and the dielectric properties of aggregated silver films // Opt. Lett .– 1981 .– V. 6, No. 1, P. 33-35.
138. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла // УФН .– 1981 .– Т. 135, вып. 2 .– С. 345-360.
139. Boyraz O., Jalali B. Demonstration of a silicon Raman laser // Opt. Express .– 2004 .– V. 12, No. 21 .– P. 5269-5273.
140. Зи С. Физика полупроводниковых приборов : в 2-х книгах. Кн. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. - 456 с.
141. Giordmaine J. A. Mixing of light beams in crystals // Phys. Rev. Lett. – 1962. – V. 8, No. 1. – P. 19-20.

142. Maker P. D., Terhune P. W., Nisenoff M., Savage C. M. Effects of dispersion and focusingon the production of optical harmonics// Phys. Rev. Lett. – 1962. – V. **8**, No. 1. – P. 21.
143. Moss D. J., van Driel H. M., Sipe J. E. Dispersion in the anisotropy of optical third-harmonic generation in silicon // Opt. Lett.– 1989.– V. **14**, No. 1.– P. 57-59.
144. Заботнов С. В., Коноров С. О., Головань Л. А., Федотов А. Б., Желтиков А. М., Тимошенко В. Ю., Кацкаров П. К., Чжан Х. Синхронная генерация третьей гармоники в анизотропно наноструктурированном кремнии// ЖЭТФ.– 2004.– Т. **126**, вып. 1(7).– С. 36-46.
145. Zabotnov S. V., Konorov S. O., Golovan L. A., Fedotov A. B., Timoshenko V. Yu., Zheltikov A. M., Kashkarov P. K. Modification of cubic susceptibility tensor in birefringent porous silicon // Phys. Stat. Sol. (a) .– 2005.– V. **202**, No. 8.– P. 1673-1677.
146. Райнтжес Дж. Нелинейные оптические параметрические процессы в жидкостях и газах.– М.: Мир, 1987. – 512 с.
147. Hui P.M., Stroud D. Theory of second harmonic generation in composites of nonlinear dielectrics // J. Appl. Phys.– 1997.– V. **82**, No. 10.– P. 4740-4743.
148. Hui P.M., Cheung P., Stroud D. Theory of third harmonic generation in random composites of nonlinear dielectrics // J. Appl. Phys.– 1998.– V. **84**, No. 7.– P. 3451-3458.
149. Haus J.W., Inguva R., Bowden C.M. Effective-medium theory of nonlinear ellipsoidal composites // Phys. Rev. A.– 1989.– V. **40**, No. 10.– P. 5729-5734.

150. Sipe J.E., Boyd R.W. Nonlinear susceptibility of composite optical materials in Maxwell Garnet model // Phys. Rev. A.– 1992.– V. **46**, No. 3.– P. 1614–1629.
151. Boyd R.W., Gehr J.E., Fisher G.L., Sipe J.E. Nonlinear optical properties of nanocomposite materials // Pure Appl. Opt.– 1996.– V. **5**.– P. 505–512.
152. Бломберген Н. Нелинейная оптика. М., Мир .– 1966.– 424 с.
153. Bedeaux D., Bloembergen N. On the relation between macroscopic and microscopic nonlinear susceptibilities // Physica.– 1973.– V. **69**.– P. 57–66.
154. Boyd R. W. Nonlinear optics. San Diego., Academic Press.– 2003.– 578 p.
155. Gehr R.J., Fischer G.L., Boyd R.W., Sipe J.E. Nonlinear optical response of layered composite materials // Phys. Rev. A.– 1996.– V. **53**, No. 4. – P. 2792–2798.
156. Gehr R.J., Fischer G.L., Boyd R.W. Nonlinear-optical response of porous-glass-based composite materials // J. Opt. Soc. Am. B.– 1997.– V. **14**, No. 9.– P. 2310–2314.
157. Fischer G.L., Boyd R.W., Gehr R.J., Jenekhe S.A., Osaheni J.A., Sipe J.E., Weller-Brophy L.A. Enhanced nonlinear optical response of composite materials // Phys. Rev. Lett.– 1995.– V. **74**, No. 10.– P. 1871–1874.
158. Bloembergen N., Chang R.K., Jha S.S., Lee C.H. Optical second-harmonic generation in reflection from media with inversion symmetry // Phys. Rev.– 1968.– V. **174**, No. 3.– P. 813–822.
159. Акципетров О.А., Баранова И.М., Ильинский Ю.А. Вклад поверхности в генерацию отраженной второй гармоники для центросимметричных полупроводников // ЖЭТФ.– 1986.– Т. **91**, № 1(7).– С. 287–290.

160. Tom H.W.K., Heinz T.F., Shen Y.R. Second-harmonic reflection from silicon surfaces and its relation to structural symmetry // Phys. Rev. Lett. – 1983.– V. **51**, No. 21.– P. 1983-1986
161. Sipe J.E., Moss D.J., van Driel H. M. Phenomenological theory of optical second- and third-harmonic generation from cubic centrocymmetric crystals // Phys. Rev. B.– 1987.– V. **35**, No. 3.– P. 1129-1141.
162. Sipe J.E., Mizrahi V., Stegeman G.I. Fundamental difficulties in the use of second-harmonic generation as a strictly surface probe // Phys. Rev. B. – 1987.– V. **35**, No. 17.– P. 9091-9094.
163. Bloembergen N., Burns W.K., Matsuoka M. Reflected third harmonic generated by picosecond laser pulses // Opt. Comm. – 1969 .– V. **1**, No. 4 .– P. 195-198.
164. Falasconi M., Andreani L.C., Malvezzi A.M., Patrini M., Mulloni V., Pavesi L. Bulk and surface contributions to second-order susceptibilities in crystalline and porous silicon by second-harmonic generation // Surf. Sci.– 2001.– V. **481**, No.1-3.– P. 105-112.
165. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М.: Наука, 1979. –640 с.
166. Fiore A., Berger V., Rosencher E., Bravetti P., Nagle J. Phase matching using an isotropic nonlinear optical material // Nature.– 1998.– V. **391**.– P. 463-465.
167. Zheltikov A.M. Nanocrystal materials with modified symmetry // Laser Physics.– 2001.– V. **11**, No. 9.– P. 1024-1028.
168. Golovan' L.A., Ferrante G., Kashkarov P.K., Haus J.W., Timoshenko V.Yu., Zheltikov A.M. On the polarization-sensitive four-wave mixing as a method for in situ morphology diagnostics

of nanocrystal materials // Laser Physics.– 2001.– V. **11**, No. 12.– P. 1292-1296.

169. Kanemitsu Y., Okamoto S., Mito A. Third-order nonlinear optical susceptibility and photoluminescence in porous silicon // Phys. Rev. B. – 1995. – V. **52**, No. 15. – P. 10752 - 10755.
170. Wang J., Jiang H.B., Wang W.C., Zheng J.B., Zhang F.L., Hao P.H., Hou X.Y., Wang X. Efficient infrared-upconversion luminescence in porous silicon: A quantum-confinement-induced effect // Phys. Rev. Lett. – 1992. – V. **69**, No. 22 .– P. 3252 - 3255.
171. Головань Л.А., Гончаров А.А., Тимошенко В.Ю., Шкуринов А.П., Кашкаров П.К., Коротеев Н.И. Обнаружение двухступенчатого процесса возбуждения фотолюминесценции в кремниевых наноструктурах // Письма в ЖЭТФ. – 1998. – Т. **68**, вып. 10. – С. 732-736.
172. Днепровский В.С., Караванский В.А., Климов В.И., Маслов А.П. Эффект размерного квантования и сильные оптические нелинейности в пористом кремнии // Письма в ЖЭТФ. – 1993. – Т. **57**, № 7. – С. 394-397.
173. Klimov V.I., Dneprovskii V.S., Karavanskii V.A. Nonlinear-transmission spectra of porous silicon: manifestation of size quantization // Appl. Phys. Lett. – 1994. – V. **64**, No. 20. – P. 2691-2693.
174. Klimov V.I., McBranch D., Karavanskii V.A. Strong optical nonlinearities in porous silicon: Femtosecond nonlinear transmission study // Phys. Rev. B. – 1995. – V. **52**, No. 24. – P. R16989-R16992.
175. Добряков А.Л., Караванский В.А., Коваленко С.А., Меркулова С.П., Лозовик Ю.А. Наблюдение когерентных фононных колебаний в пленках пористого кремния // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т. **71**, № 7. – С. 430-436.

176. Malý P., Trojánek F., J. Valenta, V. Kohlová, S. Banas, M. Vácha, F. Adamec, J. Dian, J. Hála, I. Pelant. Luminescence and nonlinear optical properties of porous silicon // *J. Lumin.* – 1994. – V. **60-61**. – P. 441-444.
177. Matsumoto T., Daimon M., Mimura H., Kanemitsu Y., Koshida N. Optically induced absorption in porous silicon and its application to logic gates // *J. Electrochem. Soc.* – 1995 .– V. **142**, № 10 .– P. 3528-3523.
178. Diener J., Shen Y.R., Kovalev D.I., Polisski G., Koch F. Two-photon-excited photoluminescence from porous silicon // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. **58**, No. 19 .– P. 12629-12632.
179. Henari F.Z., Morgenstern K., Blau W.J., Karavanskii V.A., Dneprovskii V.S. Third-order optical nonlinearity and all-optical switching in porous silicon // *Appl. Phys. Lett.* – 1995 .– V. **67**, № 3 .– P. 323-325.
180. Liu H., Fonseca L.F., Weisz S.Z., Jia W., Resto O. Observation of picosecond nonlinear optical response from porous silicon // *J. Lumin.* – 1999 .– V. **83-84** .– P. 37-42.
181. Lettieri S., Fiore O., Maddalena P., Ninno D., Di Francia G., La Ferrara V. Nonlinear optical refraction of free-standing porous silicon layers // *Opt. Comm.* – 1999 .– V. **168** .– P. 383-391.
182. Lettieri S., Maddalena P. Nonresonant Kerr effect in microporous silicon: Nonbulk dispersive behavior of below band gap $\chi^{(3)}(\omega)$ // *J. Appl. Phys.* – 2002 .– V. **91**, No. 9 .– P. 5564-5570.
183. Головань Л.А., Зотеев А.В., Кацкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Исследование пористого кремния методами комбинационного рассеяния света и генерации второй гармоники // *Письма ЖТФ* .– 1994 .– Т. **20**, № 8. – С. 66-69.
184. Aktsipetrov O.A., Melnikov A.V., Moiseev Yu.N., Murzina T.V., van Hasselt C.W., Rasing Th., Rikken G. Second harmonic generation

and atomic-force microscopy studies of porous silicon // Appl. Phys. Lett.– 1995.– V. **67**, № 9.– P. 1191-1193.

185. Головань Л.А., Желтиков А.М., Кацкаров П.К., Коротеев Н.И., Лисаченко М.Г., Наумов А.Н., Сидоров-Бирюков Д.А., Тимошенко В.Ю., Федотов А.Б., Генерация второй оптической гармоники в структурах с фотонной запрещенной зоной на основе пористого кремния // Письма в ЖЭТФ.– 1999.– Т. **69**, № 4.– С. 274-279.
186. Cavanagh M., Power J.R., McGilp J.F., Munder H., Berger M.G. Optical second-harmonic generation studies of the structure of porous silicon surfaces // Thin Solid Films.– 1995.– V. **225**.– P. 146-148.
187. Golovan L.A., Kuznetsova L.P., Fedotov A.B., Konorov S.O., Sidorov-Biryukov D.A., Timoshenko V.Yu., Zheltikov A.M., Kashkarov P.K. Nanocrystal-size-sensitive third-harmonic generation in nanostructured silicon // Appl. Phys. B.– 2003.– V. **76**, No. 4.– P. 429-433.
188. Brudny V., Mendoza B.S., Mochán W.L. Second-harmonic generation from spherical particles // Phys. Rev. B.– 2000.– V. **62**, No. 16. – P. 11152-11162.
189. Makeev E.V., Skipetrov S.E. Second-harmonic generation in suspension of spherical particles // Opt. Comm.– 2003.– V. 224.– P. 139-147.
190. Moss D. J., van Driel H. M., Sipe J. E. Third harmonic generation as a structural diagnostic of ion-implanted amorphous and crystalline silicon // Appl. Phys. Lett.– 1986.– V. **48**, No. 17.– P. 1150-1152.
191. Wang C.C., Bomback J., Donlon W.T., Huo C.R., James J.V. Optical third-harmonic generation in reflection from crystalline and amorphous samples of silicon // Phys. Rev. Lett.– 1986.– V. **57**, No. 13.– P. 1647-1650.

192. Yakovlev V.V., Govorkov S.V. Diagnostics of surface layer disordering using optical third harmonic generation of a circular polarized light // Appl. Phys. Lett.– 2001.– V. **79**, No. 25.– P. 4136-4138.
193. Zabotnov S.V., Konorov S.O., Golovan L.A., Fedotov A.B., Timoshenko V.Yu., Zheltikov A.M., Kashkarov P.K. Modification of cubic susceptibility tensor in birefringent porous silicon // Phys. Stat. Sol. (a) .– 2005.– V. **202**, No. 8.– P. 1673-1677.
194. Vinogradov A.P., Merzlikin A.M. Band theory of light localization in one-dimensional disordered system // Phys. Rev. E.– 2004.– V. **70**, No. 2.– P. 026610-1 - 026610-4.
195. Bloembergen N., Sievers A. Nonlinear optical properties of periodic laminar structures // Appl. Phys. Lett.– 1971.– V. **17**, No. 11.– P. 483-485.
196. Tang C.L., Bey P.P. Phase matching in second-harmonic generation using artificial periodic structures // IEEE J. Quantum Electronics. – 1973.– V. **QE-9**, No. 1. – P. 9-17.
197. van der Ziel J.P. Phase-matched harmonic generation in laminar structure with wave propagation in the plane of the layers // Appl. Phys. Lett.– 1975.– V. **26**, No. 2.– P. 483-485.
198. Bertolotti M. Wave interactions in photonic band structures: An overview // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2006. – V. **8**, No. 4. – P. S9-S32.
199. Armstrong J.A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P.S. Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric // Phys. Rev.– 1962.– V. **127**, No. 6.– P. 1918-1939.
200. Морозов Е.Ю., Чиркин А.С. Стохастический квазисинхронизм в нелинейно-оптических кристаллах с нерегулярной доменной структурой // Квант. электр.–2004.– Т. **34**, № 3.– С. 227-232.

201. Skipetrov S.E. Disorder is the new order // Nature.– 2004.– V. **432**.– P. 285-286.
202. Scalora M., Bloemer M.J., Manka A.S., Dowling J.P., Bowden C.M., Viswanathan R., Haus J.W. Pulsed second-harmonic generation in nonlinear, one-dimensional, periodic structures // Phys. Rev. A.– 1997.– V. **56**, No. 4, P. 3166-3174.
203. van der Ziel J.P., Ilegems M. Optical second harmonic generation in periodic multilayer GaAs-Al_{0,3}Ga_{0,7}As structures // Appl. Phys. Lett.– 1976.– V. **28**, No. 8.– P. 437-439.
204. Dumeige Y., Sagnes I., Monnier P., Vidakovic P., Abram I., Mériaud C., Levenson A. Phase-matched frequency doubling at photonic band edges: Efficiency scaling as the fifth power of the length // Physical Review Letters. – 2002. – V. **89**, No. 4. – P. 043901-1 - 043901-4.
205. Андреев А.В., Андреева О.А., Балакин А.В., Буше Д., Масселин П., Ожередов И.А., Прудников И.Р., Шкуринов А.П. О механизмах генерации второй гармоники в одномерных периодических средах // Квант. электроника. – 1999.– Т. **28**, No. 7.– С. 75-80.
206. Balakin A.V., Bushuev V.A., Mantsyzov B. I., Ozheredov I.A., Petrov E.V., Shkurinov A.P., Masselin P., Mouret G. Enhancement of sum frequency generation near the photonic band gap edge under the quasiphase matching conditions // Phys. Rev. E.– 2001.– V. **63**, No. 4.– P. 046609-1 - 046609-11.
207. Долгова Т.В., Майдыковский А.И., Мартемьянов М.Г., Маровский Г., Маттеи Дж., Шумахер Д., Яковлев В.А., Федягин А.А., Акципетров О.А. Гигантская вторая гармоника в и микрорезонаторах на основе фотонных кристаллов пористого кремния // Письма в ЖЭТФ.– 2001.– Т. **73**, вып. 1.– С. 8-12.

208. Долгова Т.В., Майдыковский А.И., Мартемьянов М.Г., Федягин А.А., Акципетров О.А. Гигантская третья гармоника в фотонных кристаллах и микрорезонаторах на основе пористого кремния // Письма в ЖЭТФ.– 2002.– Т. **75**, вып. 1.– С. 17-21.
209. Soboleva I.V., Murchikova E.M., Fedyanin A.A., Aktsipetrov O.A. Second- and third-harmonic generation in birefringent photonic crystals and microcavities based on anisotropic porous silicon // Applied Physics Letters.– 2005. – V. **87**, No. 24.– P. 241110-1 - 241110-3.
210. Petrov G.I, Shcheslavskiy V.I., Yakovlev V.V., Golovan L.A., Krutkova E.Yu., Fedotov A.B., Zheltikov A.M., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K., Stepovich E.M. Effect of photonic crystal structure on the nonlinear optical anisotropy of birefringent porous silicon // Opt. Letters.– 2006.– V. **31**, No. 21.– P. 3152-3154.
211. Coffinet J. P., DeMartini F. Coherent excitattion of polaritons in gallium phosphide // Phys. Rev. Lett.– V. **22**, No. 2.– P. 60-64.
212. Tiginyanu I. M., Kravetsky I. V., Marowsky G., Hartnagel H. L. Efficient optical second harmonic generation in porous membranes of GaP // Phys. Stat. Sol. (a).– 1999.– V. **175**. – R5-R6.
213. Reid M., Cravetchi I. V., Fedosejevs R., Tiginyanu I.M., Sirbu L., Boyd R. W. Enhanced terahertz emission from porous InP (111) membranes // Appl. Phys. Lett.– 2005.–V. **86**, No. 2.– P. 021904-1 – 021904-3.
214. Reid M., Cravetchi I., Fedosejevs R., Tiginyanu I.M., Sirbu L., Boyd R. W. Enhanced nonlinear optical response of InP(100) membranes // Phys. Rev. B.– 2005.– **71**, No.8.– P. 81306-1 - 81306-4.
215. Hayashi S., Kanamori H. Raman scattering from the surface phonon mode in GaP microcrystals // Phys. Rev. B.– 1982.– V. **26**, No. 12.– P. 7079-7082.

216. Tiginyanu I.M., Irmer G., Monecke J., Hartnagel H.L. Micro-Raman-scattering study of surface-related phonon modes in porous GaP // Phys. Rev. B.– 1997.– V. **55**, No. 11.– P. 6739-6742.
217. Белогорохов А. И., Караванский В. А., Образцов А. Н., Тимошенко В. Ю. Интенсивная фотолюминесценция в пористом фосфиде галлия // Письма в ЖЭТФ.– 1994.– Т. **60**, вып. 4.– С. 262-266.
218. Ушаков В. В., Дравин В. А., Мельник Н. Н., Заварицкая Т. В., Лойко Н. Н., Караванский В. А., Константинова Е. А., Тимошенко В. Ю. Ионная имплантация пористого фосфида галлия // ФТП.– 1998.– Т. **32**, № 8. – С. 990-994.
219. Golovan L.A., Melnikov V.A., Bestem'yanov K.P., Zabotnov S.V., Gordienko V.M., Timoshenko V.Yu., Zheltikov A.M., Kashkarov P.K. Disorder-correlated enhancement of second-harmonic generation in strongly photonic porous gallium phosphide // Appl. Phys. B.– 2005.– V. **81**, No. 2-3. – P. 353-356
220. Golovan L.A., Petrov G.I., Fang G.Y., Melnikov V.A., Gavrilov S.A., Zheltikov A.M., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K., Yakovlev V.V., Li C.F. The role of phase-matching and nanocrystal-size effects in three-wave mixing and CARS processes in porous gallium phosphide // Appl. Phys. B.– 2006.– V. **84**, No. 1-2. – P. 303-308
221. Kurtz S. K., Perry T. T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials //J. Appl. Phys. –1968.– V. **39**, No. 8.–P. 3798-3813.
222. Adachi S. Optical dispersion relations for GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, InSb, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, and $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ // J. Appl. Phys.– 1989.– V.**66**, No. 12.– P. 6030-6040.
223. Baudrier-Raybaut M., Haïdar R., Kupecek P., Lemasson P., Rosencher E. Random quasi-phase-matching in bulk polycrystalline isotropic nonlinear materials // Nature.– 2004.– V. **432**.– P. 374-375.