

На правах рукописи

Заботнов Станислав Васильевич

**ФОТОННЫЕ СРЕДЫ НА ОСНОВЕ НАНО- И  
МИКРОСТРУКТУРИРОВАННОГО КРЕМНИЯ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2006

Работа выполнена на физическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук,  
профессор Кашкаров Павел Константинович

**Официальные оппоненты:** доктор физико-математических наук,  
профессор Емельянов Владимир Ильич;  
кандидат физико-математических наук  
Иванов Анатолий Александрович

**Ведущая организация:** Институт общей физики  
им. А.М. Прохорова РАН

Защита состоится “\_\_\_” мая 2006 года в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119992 ГСП-2 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “\_\_\_\_\_” апреля 2006 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.31  
кандидат физико-математических наук  
доцент

Т.М. Ильинова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы** представленных исследований обусловлена широким применением кремниевых нано- и микроструктур в современных оптоэлектронных технологиях. Монокристаллический кремний (КК) является основным материалом современной микроэлектроники. Массовое содержание кремния в земной коре составляет 29.5%, что обуславливает безусловную экономическую выгоду его промышленного использования. В настоящее время прекрасно развиты технологические методы обработки кремния. Однако стремительно происходящая миниатюризация компонент современных интегральных схем и оптических систем требует нахождения новых путей формирования низкоразмерных кремниевых структур, что в свою очередь стимулирует многочисленные научные исследования в этой области.

В частности, электронные и оптические свойства монокристаллического кремния могут быть изменены в результате электрохимического травления, посредством которого формируется пористый кремний (ПК) – среда, состоящая из нанокристаллов и пор размером от единиц до сотен нанометров. К числу преимуществ данного метода следует отнести быстроту и контролируемость процесса, а также его невысокую стоимость. Помимо этого метод электрохимического травления чувствителен к кристаллографической ориентации поверхности и уровню легирования кремниевой подложки, что позволяет управлять пространственным расположением и размерами кремниевых нанокристаллов и пор и создавать среды, в которых могут быть достигнуты большая величина искусственной оптической анизотропии и (или) усиление локального поля в наночастицах. Эти механизмы могут быть использованы для создания новых фотонных сред, позволяющих управлять поляризацией света, а также компактных нелинейно-оптических преобразователей частоты.

Еще одним способом нано- и микроструктурирования кремния является облучение его поверхности лазерными импульсами. При этом наиболее предпочтительным является обработка фемтосекундным излучением.

Благодаря высокой энергии в импульсе длительностью меньшей времени термализации носителей заряда вещества реализуется процесс абляции вещества с переходом в плазму и газообразную фазу, минуя жидкий расплав. В результате такого процесса становится возможной обработка поверхности с микронной и даже субмикронной точностью и минимальным термическим разрушением материала. При этом оптические свойства поверхности также могут быть существенно изменены. Однако детали данного явления в настоящее время недостаточно освещены в литературе.

**Цель работы** – получение и исследование новых фотонных сред на основе кремниевых нано- и микроструктур: реализация наиболее эффективного преобразования энергии лазерного излучения в третью оптическую гармонику в слоях анизотропного мезопористого кремния; оптическая и нелинейно-оптическая диагностика поверхности кремния, облученной фемтосекундными лазерными импульсами.

В работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Провести комплексное исследование оптических свойств слоев двулучепреломляющего пористого кремния. Учесть влияние пористости, формы и размеров нанокристаллов и пор на проявление эффектов локального поля в исследуемых структурах.
2. Методом генерации третьей оптической гармоники осуществить нелинейно-оптическую диагностику объема двулучепреломляющего пористого кремния. Провести по экспериментальным данным анализ структуры тензора нелинейной восприимчивости третьего порядка.
3. Реализовать режимы эффективного преобразования лазерного излучения в третью гармонику в анизотропно наноструктурированном мезопористом кремнии в условиях фазового согласования и локализации света.
4. Исследовать структуру облученной фемтосекундными лазерными импульсами кремниевой поверхности и описать оптический и нелинейно-оптический отклик от нее.

Для решения поставленных задач был применен комплекс различных **методов исследования**, включающий измерение спектров пропускания и отражения света в тонких пленках, генерацию третьей оптической гармоники (ГТГ), растровую электронную и атомно-силовую микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния (КР) света, фотолюминесцентную (ФЛ) спектроскопию.

**Достоверность полученных результатов** обеспечена применением набора взаимно-дополняющих экспериментальных методик, детальным рассмотрением физических явлений и процессов, определяющих линейные и нелинейные оптические свойства исследуемых низкоразмерных сред. В значительной степени достоверность полученных результатов определяется хорошим согласием между результатами расчетов и многочисленными экспериментами.

**Автор защищает:**

1. Новые экспериментальные данные о влиянии размеров нанокристаллов и пор ПК на его линейные и нелинейные оптические свойства и их анализ в рамках приближения эффективной среды с учетом электродинамических поправок на локальные поля в исследуемых наноструктурах.
2. Вывод о модификации тензора нелинейной восприимчивости третьего порядка в двулучепреломляющих слоях ПК с ориентацией поверхности (100).
3. Экспериментальную возможность синхронной генерации третьей оптической гармоники в ПК с сильным двулучепреломлением формы.
4. Экспериментально зарегистрированное увеличение интенсивности сигнала третьей оптической гармоники из мезопористого кремния более чем на порядок по сравнению с монокристаллическим кремнием вследствие проявления эффектов слабой локализации света.
5. Новые данные о формировании нано- и микроструктур на поверхности кремния при ее облучении фемтосекундными лазерными импульсами.

6. Вывод о доминирующем влиянии локальных полей в кремниевых поверхностных структурах, полученных при фемтосекундном облучении, на сигнал третьей гармоники от них.

**Научная новизна** результатов, полученных в диссертации:

1. Рассчитаны динамические поправки на локальное поле для мезоскопических структур с анизотропией формы. С помощью модели эффективной среды в рамках электродинамического приближения описано поведение дисперсионных зависимостей анизотропных образцов наноструктурированного кремния различной пористости.
2. Проведен анализ структуры тензора нелинейной кубичной восприимчивости анизотропно наноструктурированного ПК. Экспериментально в процессе ГТГ зарегистрировано изменение соотношения компонент тензора по сравнению с соответствующими компонентами для КК.
3. Реализован режим фазовосогласованной ГТГ в слоях анизотропного ПК.
4. Зарегистрировано увеличение интенсивности сигнала третьей гармоники в высокопористых слоях ПК более чем на порядок по сравнению с КК. Рост эффективности ГТГ обусловлен эффектами слабой локализации света в мезоскопических порах и нанокристаллах кремния.
5. На поверхности кремния в процессе облучения фемтосекундными лазерными импульсами большой интенсивности помимо поверхностных решеток, обусловленных интерференцией падающей и рассеянной электромагнитных волн, впервые получены наноагломераты высотой от 1 нм до 20 нм. Зарегистрирован вклад поверхностных наноструктур в сигналы КР и ФЛ.
6. Методом ГТГ осуществлена диагностика *in-situ* процесса образования поверхностных кремниевых решеток, возникающих при облучении фемтосекундными лазерными импульсами. Зарегистрировано влияние распределения локальных полей в решетке на нелинейно-оптический отклик облученной поверхности.

**Практическая ценность** работы состоит в разработке принципов формирования новых сред для фотоники и нелинейной оптики и исследовании их оптических свойств. Слои ПК с большой искусственной оптической анизотропией могут быть использованы в качестве компактных фазовых пластин и преобразователей частоты при выполнении в них условий фазового синхронизма. Эффективность нелинейно-оптических преобразований может быть также повышена за счет проявления эффектов слабой локализации света в мезопористом кремнии. Другим способом изменения оптических свойств может являться создание в процессе фемтосекундной лазерной абляции наноструктур, где проявляются квантово-размерные эффекты.

**Личный вклад.** Все исследуемые образцы были изготовлены автором диссертационной работы лично. Роль диссертанта в экспериментальных исследованиях и теоретическом анализе линейных и нелинейных оптических свойств полученных низкоразмерных кремниевых структур является определяющей.

**Апробация результатов работы.**

Материалы, вошедшие в диссертацию, опубликованы в работах [1–20] и докладывались на следующих конференциях: 12<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop “LPHYS’03”, Hamburg, Germany, 2003; Fifth Italian-Russian Symposium, Moscow, Russia, 2003; III Международная конференция молодых ученых и специалистов “Оптика-2003”, Санкт-Петербург, 2003; 4-th International Conference “Porous Semiconductors-Science and Technology”, Cullera – Valencia, Spain, 2004; Совещание “Нанопотоника-2004”, Нижний Новгород, 2004; ALT 04 Conference “Advanced Laser Technologies”, Rome and Frascati, Italy, 2004; 13<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop “LPHYS’04”, Trieste, Italy, 2004; Международная конференции “Фундаментальные проблемы оптики – 2004”, Санкт-Петербург, 2004; Научная конференция “Ломоносовские чтения – 2005”, секция физики, физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 2005; International Conference on Coherent and Nonlinear Optics / Lasers, Applications, and Technologies “ICONO/LAT – 2005”, St. Petersburg, Russia, 2005; Conference on

Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications, Systems and Technologies “CLEO/QELS and PhAST–2005”, Baltimore, USA, 2005; International Conference Functional Materials “ICFM – 2005”, Partenit, Crimea, Ukraine, 2005; IV Международная конференция молодых ученых и специалистов “Оптика – 2005”, Санкт-Петербург, 2005.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка публикаций автора и списка цитируемой литературы из 150 наименований. Общий объем работы составляет 122 страницы машинописного текста, включая 51 рисунок и 3 таблицы.

В руководстве настоящей диссертационной работой принимал участие доцент Головань Леонид Анатольевич.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы диссертации, поставлены задачи исследований, дан анализ научной новизны полученных результатов и их практической ценности.

**Первая глава** является обзором литературы. **В разделе 1.1** содержится информация о структурных свойствах ПК, получаемого методом электрохимического травления. **В разделе 1.2** обсуждаются оптические свойства ПК, применимость моделей эффективной среды для их описания и двулучепреломление формы, обусловленное анизотропным ростом пор в процессе электрохимического травления. **Раздел 1.3** посвящен описанию нелинейно-оптических процессов второго и третьего порядков в ПК и путям увеличения эффективности генерации оптических гармоник в средах на его основе. **В разделе 1.4** излагаются аспекты взаимодействия сверхкоротких лазерных импульсов с поверхностями твердых тел и проблемы формирования периодических микроструктур при фемтосекундном лазерном облучении (ФЛО). В конце главы (**раздел 1.5**) сделаны выводы из обзора литературы и сформулированы задачи исследования.

**Во второй главе** дано описание используемых образцов и изложена методика эксперимента.



**В разделе 2.1** изложена методика изготовления слоев анизотропного ПК, заключающаяся в электрохимическом травлении монокристаллических пластин  $p^{++}$ -Si:B с ориентацией поверхности (110). Использование таких подложек и доминирующий рост пор в кристаллографических направлениях  $\langle 100 \rangle$  в процессе электрохимического травления обусловило большую величину двулучепреломления ( $\Delta n \leq 0.2$ ) в получаемых образцах. При этом размер пор составил от 10 до 50 нм, что позволило классифицировать исследуемые образцы ПК как мезопористые.

**В разделе 2.2** описывается установка для формирования низкоразмерных структур на поверхности кремния методом ФЛЮ. В установке использовалась фемтосекундная лазерная система с задающим генератором на кристалле форстерит:Cr<sup>4+</sup> и регенеративным усилителем. На выходе из системы импульсы имели линейную поляризацию, длительность 80 фс и энергию до 250 мкДж при частоте повторения 10 Гц. Облучение кремниевых поверхностей происходило на воздухе при комнатной температуре и нормальном падении сфокусированного лазерного луча на кремниевую мишень. Структурные свойства облученных поверхностей изучались на растровом электронном микроскопе Cambridge Instruments S 240 и на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT Solver PRO.

Методика измерения спектров пропускания и отражения слоев ПК и расчета по ним показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн (кристаллографические направления [001] и  $[1\bar{1}0]$  соответственно) излагается **в разделе 2.3**. Спектральные измерения в видимом и ближнем ИК диапазоне от 0,47 до 1,6 мкм осуществлялись с помощью лампы накаливания, монохроматора, кремниевого или германиевого фотодиодов и автоматизированной системы регистрации. Для измерения ИК спектров в диапазоне от 1,6 до 12 мкм использовались Фурье-спектрометры Perkin Elmer Spectrum RX I FT-IR или Bruker IFS 66v/S.

**В разделе 2.4** описываются фемтосекундная и наносекундная установки для ГТГ. В первой из них в качестве источника излучения накачки применялась

та же фемтосекундная лазерная система, что и для формирования низкоразмерных структур на поверхности кремния при ФЛО. В наносекундной установке использовалась лазерная система, состоящая из задающего YAG:Nd<sup>3+</sup> генератора, генерирующего импульсы длительностью 12 нс с частотой 20 Гц, преобразователя излучения 1.06 мкм в третью гармонику и параметрического генератора света, позволяющего плавно перестраивать длину холостой волны, использовавшейся в наших экспериментах в качестве волны накачки, в спектральном диапазоне от 1 до 2.1 мкм.

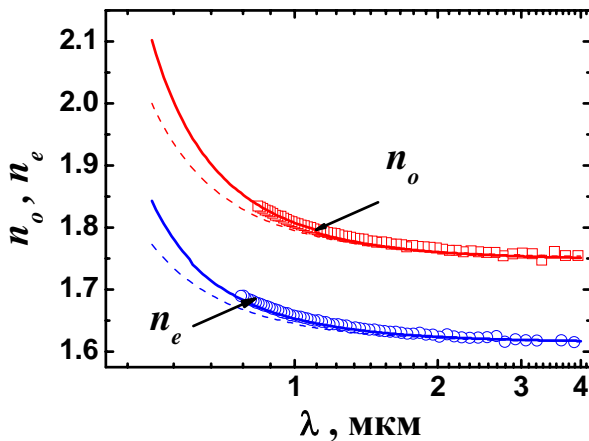
Описание установок для измерения ФЛ и спектров КР дано **в разделе 2.5**. В качестве источников возбуждающего излучения для измерения спектров ФЛ использовался непрерывный аргоновый лазер, для измерения кинетик – импульсный азотный лазер. Измерение спектров КР света кремниевых поверхностей, облученных фемтосекундными лазерными импульсами, производилось на рамановском микроскопе Renishaw 2000 с He-Ne лазером.

**В третьей главе** анализируются линейные оптические свойства мезопористого кремния и применимость модели эффективной среды в электростатическом приближении Бруггемана для их описания. Обосновывается необходимость учитывать размеры и форму нанокристаллов и пор для лучшего описания поведения дисперсионных зависимостей показателей преломления ПК. Предлагается соответствующая модель.

**В разделе 3.1** приводятся полученные из спектров пропускания данные по двулучепреломлению исследуемых слоев ПК (см. табл. 1). Все образцы обладают свойствами отрицательного одноосного кристалла с нормальной дисперсией. Типичные дисперсионные кривые представлены на рисунке 1.

**Таблица 1** Удельные сопротивления подложек  $\rho$ , плотности токов травления  $j$ , толщины слоев  $d$ , величины двулучепреломления  $\Delta n = n_o - n_e$ , факторы статической деполяризации необыкновенной волны  $L_e$ , пористости  $p$  для исследуемых образцов ПК.

Образец	$\rho$ , мОм·см	$j$ , мА/см <sup>2</sup>	$d$ , мкм	$\Delta n$ ( $\lambda=2$ мкм)	$L_e$	$p$ , %
А	3	25	22	0.066	0.364	43
В	3	50	20	0.091	0.371	53
С	3	75	21	0.101	0.375	59
Д	3	100	18	0.139	0.395	64
Е	1	50	20	0.155	0.401	62



**Рис. 1** Дисперсионные зависимости обыкновенной и необыкновенной волн пленки ПК (образец D) Пунктиром показана аппроксимация в рамках электростатического приближения Бруггемана по формуле (1), сплошными линиями – с учетом динамических поправок ( $\bar{R} = 12$  нм).

Кривые были аппроксимированы по обобщенной формуле Бруггемана, в рамках которой диэлектрическая проницаемость ПК рассчитывается в электростатическом приближении с представлением нанокристаллов кремния и пор в виде эллипсоидов вращения:

$$(1-p) \frac{\varepsilon_{eff,k}}{\varepsilon_{eff,k} + (\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{eff,k})L_k} + p \frac{\varepsilon_{eff,k}}{\varepsilon_{eff,k} + (1 - \varepsilon_{eff,k})L_k} = 1 \quad (1),$$

где индекс  $k$  указывает направление поляризации электромагнитной волны,  $p$  – пористость образца,  $L_k$  – фактор деполяризации, определяющийся эксцентриситетом эллипсоида,  $\varepsilon_{eff}$  и  $\varepsilon_{Si}$  – диэлектрические проницаемости ПК и КК соответственно.

Как видно из рисунка 1, экспериментальные дисперсионные зависимости в ИК области ( $\lambda = 1..10$  мкм) находятся в хорошем согласии с аппроксимирующими их по модели Бруггемана кривыми, однако в видимом диапазоне наблюдается заметное расхождение между ними. Причем данное расхождение увеличивается с уменьшением длины волны. Такое поведение может быть объяснено ограниченностью используемой модели Бруггемана, основанной на электростатическом приближении эффективной среды, не учитывающей размеров составляющих наноструктурированного композита.

Далее (в разделах 3.2 и 3.3) данная проблема решается учетом динамических поправок на размеры и форму составляющих мезокомпозиата:

$$(1-p) \frac{\varepsilon_{eff,k}}{\varepsilon_{eff,k} + (\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{eff,k})(L_k - D_k k_{eff,k}^2 \bar{R}^2)} + p \frac{\varepsilon_{eff,k}}{\varepsilon_{eff,k} + (1 - \varepsilon_{eff,k})(L_k - D_k k_{eff,k}^2 \bar{R}^2)} = 1 \quad (2).$$

Здесь введены новые обозначения:  $\bar{R}$  – средний радиус эллипсоида, равный корню третьей степени из произведения его полуосей, и  $D_k$  – фактор динамической деполяризации. Для определения величин последнего в данной диссертационной работе были рассчитаны деполяризующие поля, создаваемые диполем, находящемся в центре эллипсоида вращения конечных размеров.

Конечные выражения для  $D_k$  имеют вид:

$$D_o = \frac{1}{8\xi^{2/3}} \left[ \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} (\pi - 2 \arcsin \xi) \left( 1 + \frac{1}{4} \left( 1 - \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \right) \right) + \frac{\xi^2}{2(1-\xi^2)} \right] \quad (3),$$

$$D_e = \frac{1}{8\xi^{2/3}} \left[ \frac{\xi}{\sqrt{1-\xi^2}} (\pi - 2 \arcsin \xi) \left( 1 + \frac{1}{2(1-\xi^2)} \right) - \frac{\xi^2}{1-\xi^2} \right] \quad (4),$$

где  $\xi = a/b$  – отношение полярной полуоси эллипсоида к экваториальной.

Анализ поведения зависимостей  $D_{o,e}(\xi)$  показал, что для изучаемых в данной диссертационной работе образцов мезопористого кремния  $D_{o,e} \approx 1/3$ .

В соответствии с развитой моделью в разделе 3.4 была проведена более точная аппроксимация дисперсионных зависимостей по сравнению с

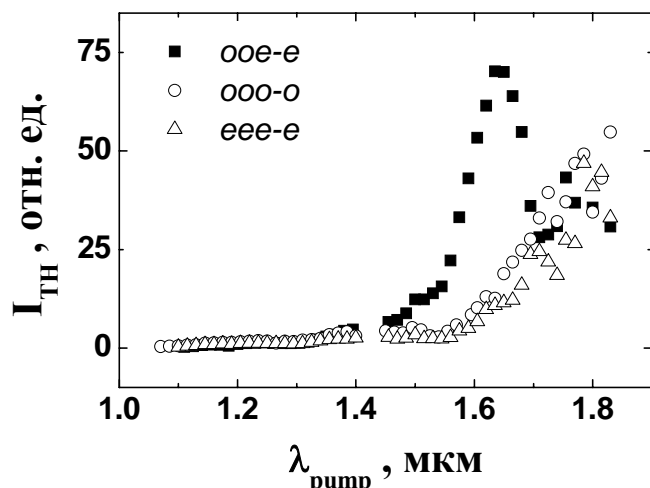
проведенной ранее в рамках электростатического приближения Бруггемана (см. рис. 1).

**Четвертая глава** включает в себя описание и анализ экспериментов по ГТГ в анизотропно наноструктурированных слоях ПК.

В разделе 4.1 согласно результатам главы 3 в рамках модели эффективной среды анализируется структура тензора нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijkl}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$  для ПК. Показывается, что анизотропное наноструктурирование кремния приводит к изменению структуры данного тензора: вместо двух независимых ненулевых компонент  $\chi_{1111}^{(3)}$  и  $\chi_{1122}^{(3)}$  для КК в изучаемых слоях ПК таких компонент пять –  $\chi_{1111}^{(3)}$ ,  $\chi_{3333}^{(3)}$ ,  $\chi_{1122}^{(3)}$ ,  $\chi_{1133}^{(3)}$ , и  $\chi_{3311}^{(3)}$  (индекс 3 соответствует направлению поляризации необыкновенной волны). С использованием данного результата в разделе 4.2 решается укороченное волновое уравнение для процесса ГТГ в ПК. Делается вывод о возможности синхронной ГТГ в *ooe-e* геометрии в образцах с сильным двулучепреломлением формы. В других геометриях фазовосогласованная генерация невозможна из-за centrosymmetry, нормальной дисперсии и отрицательного двулучепреломления исследуемых слоев ПК.

Далее в разделе 4.3 описываются эксперименты по реализации режима синхронной ГТГ в объеме слоев ПК с большой величиной искусственной оптической анизотропии. В качестве источника накачки использовалась перестраиваемая по длине волны наносекундная система на базе YAG:Nd<sup>3+</sup> лазера и параметрического генератора света. На рисунке 2 показаны типичные зависимости интенсивности третьей гармоники от длины волны накачки в разных геометриях взаимодействия обыкновенной и необыкновенной волн для пленки ПК с большой величиной двулучепреломления. В *ooe-e* геометрии наблюдается четко выраженный максимум при  $\lambda_{\text{pump}} = 1.635$  мкм. Его наличие объясняется выполнением условий синхронизма на данной длине волны:

$$\Delta k = 2k_o(\omega) + k_e(\omega) - k_e(3\omega) \approx 0 \quad (5).$$



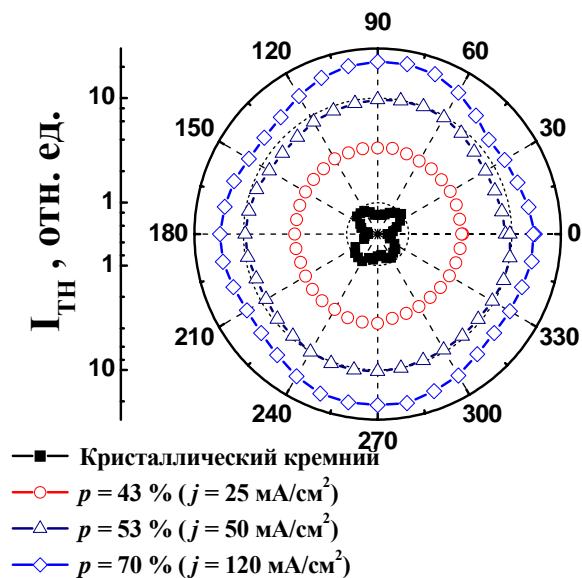
**Рис. 2** Зависимости интенсивности третьей гармоники от длины волны накачки в различных геометриях взаимодействия обыкновенной и необыкновенной волн для пленки ПК с большой величиной двулучепреломления (образец D,  $\Delta n \approx 0.14$ ).

Измерение ориентационных зависимостей сигнала третьей гармоники от угла между направлением поляризации накачки и оптической осью образца в области выполнения условия (5) также подтвердило достижение режима синхронной ГТГ.

Как можно видеть из рисунка 2, в других геометриях фазовый синхронизм не имеет места, монотонный рост зависимости с увеличением длины волны, главным образом, обусловлен уменьшением поглощения на частоте третьей гармоники в красной области. В образцах с малой величиной двулучепреломления режим синхронной ГТГ также не наблюдался.

**В разделе 4.4** описаны эксперименты по измерению ориентационных зависимостей сигнала третьей гармоники вдали от области синхронной ГТГ. Анализ данных зависимостей позволил определить, что соотношение  $(\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)}) / \chi_{3333}^{(3)}$  для компонент тензора  $\chi_{ijkl}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$  ПК монотонно растет с увеличением пористости, что находится в качественном согласии с моделью эффективной среды, рассмотренной в главе 3.

Результаты измерений эффективности ГТГ в ПК по сравнению с КК изложены **в разделе 4.5**. Эксперименты проводились в геометрии “на отражение” с использованием в качестве источника накачки фемтосекундной хром-форстеритовой лазерной системы. Типичные ориентационные зависимости от угла между направлением поляризации накачки и оптической осью [001] представлены на рисунке 3.



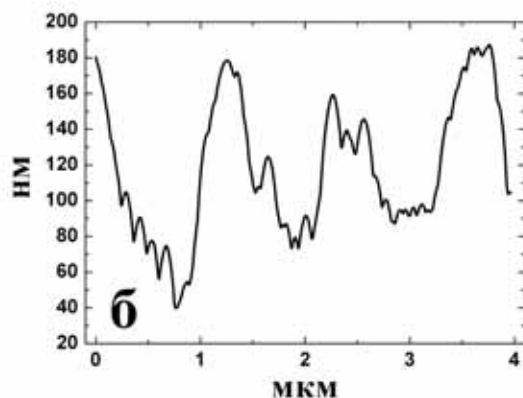
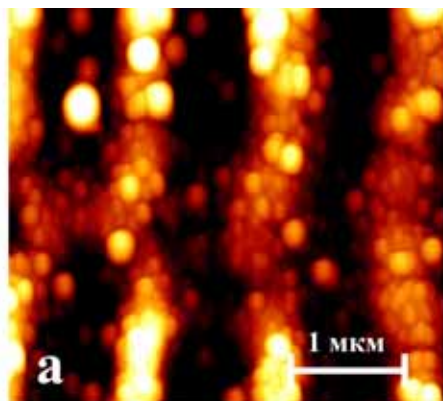
**Рис. 3** Ориентационные зависимости сигнала третьей гармоники от поверхности КК и образцов ПК различной пористости в случае, когда регистрируется компонента третьей гармоники с поляризацией параллельной поляризации накачки. Нулевой угол соответствует направлению оптической оси [001]. Все зависимости нормированы на максимум сигнала третьей гармоники от КК.

Сигнал третьей гармоники от ПК увеличивается с ростом пористости и для высокопористых образцов более чем на порядок превышает сигнал от КК. Последнее нельзя объяснить в рамках модели эффективной среды, предсказывающей уменьшение сигнала при наноструктурировании вследствие удаления части вещества из образца. Наблюдаемый эффект может быть объяснен слабой локализацией света за счет интерференции электромагнитных волн, рассеивающихся на нанокристаллах мезопористого кремния размером несколько десятков нанометров.

**В пятой главе** описываются эксперименты по формированию низкоразмерных структур на поверхности кремния при ее облучении фемтосекундными лазерными импульсами. Проводится исследование особенностей полученных образцов методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, а также их линейного и нелинейного оптического отклика.

**В разделе 5.1** обсуждаются структурные особенности нано- и микроструктур, полученных на поверхности кремния в процессе ФЛО. Указанные выше методы микроскопии высокого разрешения свидетельствуют, что при определенных режимах облучения на кремниевых поверхностях могут возникать наноструктуры с латеральными размерами от 100 нм до 200 нм и

высотой от 1 нм до 20 нм. Такие наноструктуры могут также формировать поверхностные решетки с периодом, близким к длине волны структурирующего излучения. Полосы такой решетки всегда ориентированы перпендикулярно направлению поляризации структурирующего излучения и не зависят от кристаллографической ориентации КК при его облучении. Характерная картина поверхности образца, полученная в атомно-силовом микроскопе и профиль его сечения представлены на рисунке 4.



**Рис. 4** Изображение (а) и поперечное сечение (б) поверхностной решетки, полученной при ФЛО кремниевой пластины с ориентацией поверхности (100) и  $\rho = 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Плотность энергии импульса  $J \approx 1 \text{ Дж}/\text{см}^2$ , количество импульсов  $N = 100$ .

Можно предположить следующий механизм формирования низкоразмерных структур в процессе ФЛО поверхности кремния. При взаимодействии мощных сверхкоротких импульсов с

поверхностью происходит абляция кремния, сопровождающаяся возникновением мощной периодически модулированной приповерхностной стоячей волны, обусловленной интерференцией падающего светового поля с волной, рассеянной поверхностными неоднородностями, присутствующими практически на любой реальной поверхности. В результате взаимодействия стоячей волны с веществом формируется поверхностная решетка с периодом близким к длине волны лазерного излучения.

Следует также учесть, что процесс фемтосекундной лазерной абляции сопровождается образованием облака ионизованного кремния в

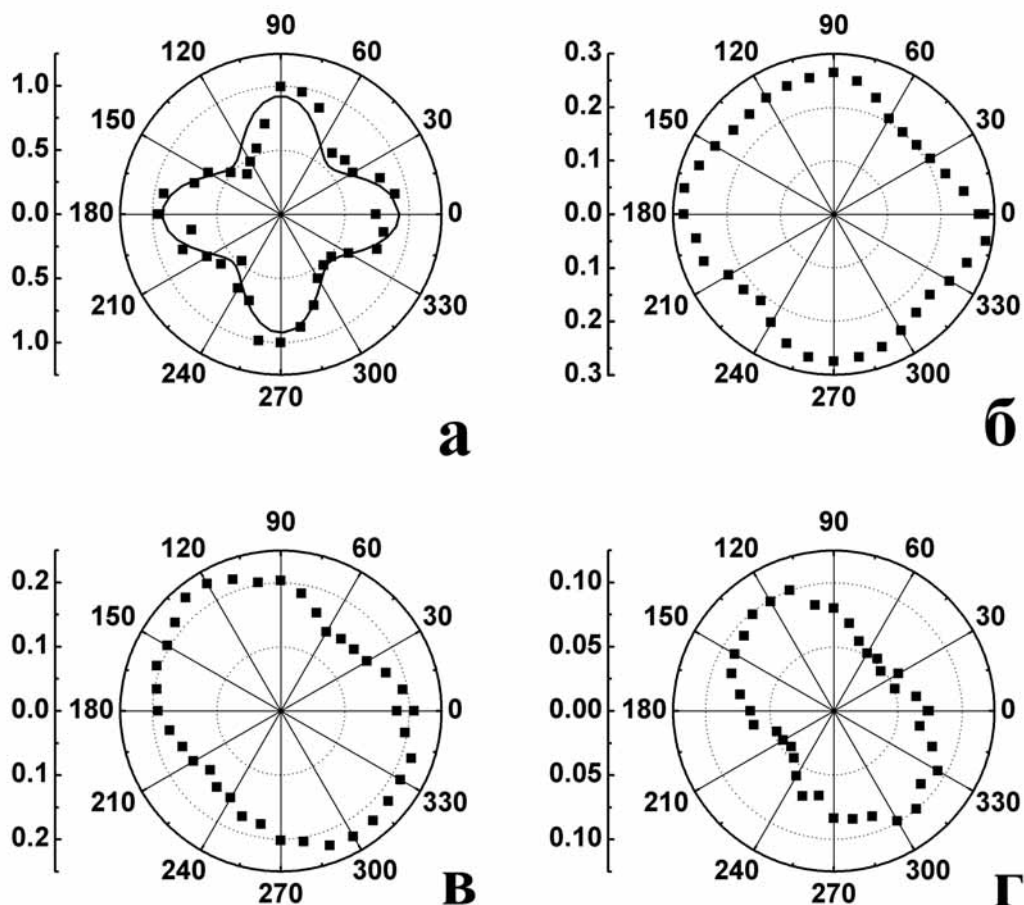


приповерхностной области. Внутри этого облака возможны различные неравновесные процессы, в частности, образование плазмы и окисление кремния при взаимодействии с окружающей воздушной средой. После окончания действия лазерного импульса атомы кремния через определенное время, достаточное для протекания термических процессов (т.е. заведомо превышающее  $10^{-12}$  с) агломерируют в наночастицы и осаждаются на поверхность. При этом наноагломераты, сформированные на относительно больших временах, могут находиться в жидкой фазе и растекаться по поверхности, что объясняет их большой латеральный размер и меньшую на один-два порядка высоту.

Наличие наноструктур на облученной фемтосекундными лазерными импульсами поверхности кремния также проявляется и в оптическом отклике от нее. **В разделе 5.2** описываются результаты экспериментов по измерению КР и ФЛ на наноструктурированных образцах. Особенности спектров КР и ФЛ, а также кинетик ФЛ обусловлены проявлением квантово-размерных эффектов. Оценки размеров наноструктур по их вкладу в оптический отклик дают значения несколько нанометров и согласуются с данными зондовой микроскопии.

**В разделе 5.3** для *in-situ* исследования динамики образования низкоразмерных структур, формируемых ФЛЮ, предлагается использовать метод ГТГ. В качестве накачки использовалось излучение от хром-форстеритовой лазерной системы, интенсивность которого была на порядок меньше пороговой величины абляции. Ослабление интенсивности осуществлялось с помощью оптического аттенюатора, что позволило использовать для ФЛЮ и ГТГ одну и ту же установку и проводить нелинейно-оптическую *in-situ* диагностику без изменения положения луча на кремниевой поверхности относительно структурированной области. Были проведены измерения ориентационных зависимостей интенсивности сигнала третьей гармоники от поверхностных кремниевых структур, сформированных при различных временах экспозиции (см. рис. 5).

$I_{TH}$ , отн. ед.



**Рис. 5** Ориентационные зависимости третьей гармоники для КК с ориентацией поверхности (100) (а) и кремния после облучения 100 (б), 300 (в) and 1200 (г) импульсами. Все графики нормированы на максимальное значение сигнала третьей гармоники от кристаллического кремния.

Из рисунка 5 хорошо видно, что форма ориентационных зависимостей интенсивности третьей гармоники претерпевает существенные изменения с увеличением числа импульсов. Такое поведение объясняется доминирующим вкладом формирующейся в процессе ФЛЮ поверхностной решетки в распределение локальных полей на поверхности. При достаточно больших временах экспонирования ( $\approx 1000$  импульсов) форма ориентационных зависимостей для третьей гармоники определяется только расположением оптически наведенной решетки и не зависит от изначальной ориентации кристаллографических осей облучаемого образца.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

В работе рассмотрены линейные и нелинейные оптические свойства кремниевых нано- и микроструктур, полученных методами электрохимического травления и фемтосекундного лазерного облучения поверхности кристаллического кремния. Получены следующие основные результаты:

1. Описаны дисперсионные свойства мезопористого кремния с сильным двулучепреломлением формы. Для их анализа предложена модель эффективной среды, учитывающая влияние размеров и анизотропии нанокристаллов и пор.
2. На основании модели эффективной среды дано описание структуры тензора кубичной восприимчивости анизотропно наноструктурированного кремния. Анализ экспериментально измеренных ориентационных зависимостей сигнала третьей оптической гармоники в пористом кремнии позволил определить соотношения между компонентами тензора кубичной восприимчивости для исследуемых образцов различной пористости.
3. Реализован режим фазовосогласованной генерации третьей оптической гармоники в слоях пористого кремния с большой величиной двулучепреломления. Существование данного режима подтверждено соответствующими теоретическими расчетами и поведением экспериментально измеренных ориентационных зависимостей сигнала третьей гармоники.
4. В слоях высокопористого кремния, для которого характерный размер нанокристаллов и пор составляет несколько десятков нанометров, зарегистрировано увеличение интенсивности сигнала третьей оптической гармоники более чем на порядок по сравнению с монокристаллическим кремнием. Рост нелинейно-оптического отклика объясняется интерференцией рассеянных электромагнитных волн в мезоскопической структуре.

5. В процессе взаимодействия фемтосекундных импульсов высокой интенсивности с кремниевой поверхностью на ней были сформированы решетки с периодом порядка длины волны лазерного излучения и частицы размером несколько нанометров. Возникновение решеток происходит в результате интерференции падающей и рассеянной поверхностью электромагнитных волн. Структурные свойства решеток полностью определяются параметрами лазерного излучения и не зависят от кристаллографической ориентации облучаемой кремниевой подложки. Формирование наночастиц является следствием непосредственной абляции кремниевых остатков с последующим их осаждением на поверхность.
6. Методом генерации третьей оптической гармоники проведена *in-situ* диагностика формирования поверхностных решеток при фемтосекундном лазерном облучении. Обнаружено, что при достаточно длительных временах экспонирования нелинейно-оптический отклик поверхности полностью определяется распределением локальных полей на сформированной структуре и не зависит от изначальной кристаллографической ориентации облучаемой кремниевой подложки.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. С.В. Заботнов, С.О. Коноров, Л.А. Головань, А.Б. Федотов, А.М. Желтиков, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, Х. Чжан “Синхронная генерация третьей гармоники в анизотропно наноструктурированном кремнии” // ЖЭТФ, 2004, т. 126, вып. 1(7), с. 36-46.
2. П.К. Кашкаров, Л.А. Головань, С.В. Заботнов, В.А. Мельников, Е.Ю. Круткова, С.О. Коноров, А.Б. Федотов, К.П. Бестемьянов, В.М. Гордиенко, В.Ю. Тимошенко, А.М. Желтиков, Г.И. Петров, В.В. Яковлев “Увеличение эффективности нелинейно-оптических взаимодействий в наноструктурированных полупроводниках” // Физика твердого тела, 2005, т. 47, вып. 1, с 153-159.
3. S.V. Zobotnov, S.O. Konorov, L.A. Golovan, A.B. Fedotov, V.Yu. Timoshenko, A.M. Zheltikov, P.K. Kashkarov “Modification of cubic susceptibility tensor in birefringent porous silicon” // Physica Status Solidi (a), 2005, vol. 202, № 8, pp. 1673-1677.

4. С.В. Заботнов, И.А. Остапенко, Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, Г.Д. Шандыбина “Генерация третьей гармоники от поверхности кремния, структурированной фемтосекундными лазерными импульсами” // Квантовая электроника, 2005, т. 35, № 10, с. 943-946.
5. С.В. Заботнов, Л.А. Головань, И.А. Остапенко, Ю.В. Рябчиков, А.В. Червяков, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров, В.В. Яковлев “Фемтосекундное наноструктурирование кремниевых поверхностей” // Письма в ЖЭТФ, 2006, т. 83, вып. 2, с. 76-79.
6. S.V. Zobotnov, L.A. Golovan, S.O. Konorov, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov “Form anisotropy influence on properties of cubic susceptibility tensor in birefringent porous silicon” // Proceedings of SPIE, 2005, vol. 5850, pp. 204-210.
7. P.K. Kashkarov, S.V. Zobotnov, L.A. Golovan', A.B. Fedotov, S.O. Konorov, V.Yu. Timoshenko, A.M. Zheltikov “Phase-matching matrix based on mesoporous silicon” // Book of abstracts of the 12<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop “LPHYS'03”, Hamburg, Germany, August 25-29, 2003, p. 289.
8. P.K. Kashkarov, S.V. Zobotnov, L.A. Golovan', A.B. Fedotov, S.O. Konorov, V.Yu. Timoshenko, A.M. Zheltikov “Phase-matching matrix based on mesoporous silicon” // Book of abstracts of the Fifth Italian-Russian Symposium, Moscow, Russia, October 29-November 2, 2003, pp. 215-216.
9. С.В. Заботнов, С.О. Коноров “Синхронная генерация третьей гармоники в пленках пористого кремния” // Сборник трудов III Международной конференции молодых ученых и специалистов “Оптика-2003”, Санкт-Петербург, Россия, 20-23 октября, 2003, с. 23-24.
10. S.V. Zobotnov, S.O. Konorov, L.A. Golovan', A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov “Phase-matched third-harmonic generation in birefringent porous silicon” // Extended abstracts of the 4-th International Conference “Porous Semiconductors-Science and Technology”, Cullera – Valencia, Spain, March 14-19, 2004, pp. 382-383.
11. П.К. Кашкаров, Л.А. Головань, С.В. Заботнов, В.А. Мельников, С.О. Коноров, А.Б. Федотов, В.Ю. Тимошенко, А.М. Желтиков “Увеличение эффективности нелинейно-оптических взаимодействий в наноструктурированных полупроводниках и диэлектриках” // Материалы совещания “Нанопотоника-2004”, Нижний Новгород, Россия, 2-6 мая, 2004, с. 67-69.
12. V.Yu. Timoshenko, L.A. Golovan, S.V. Zobotnov, V.A. Mel'nikov, A.M. Zheltikov, P.K. Kashkarov “Enhanced nonlinear-optical interactions in nanostructured semiconductors” // Book of abstracts of the ALT 04 Conference “Advanced Laser Technologies”, Rome and Frascati, Italy, September 10-15, 2004, p. 71.

13. L.A. Golovan, S.V. Zobotnov, S.O. Konorov, A.B. Fedotov, V.Yu. Timoshenko, A.M. Zheltikov, P.K. Kashkarov, "Modification of the cubic nonlinear susceptibility in nanostructured silicon" // Book of abstracts of the 13<sup>th</sup> International Laser Physics Workshop "LPHYS'04", Trieste, Italy, July 12-16, 2004, p. 254.
14. S.V. Zobotnov, L.A. Golovan, S.O. Konorov, A.B. Fedotov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, A.M. Zheltikov "Modification of cubic susceptibility tensor in birefringent porous silicon" // Труды международной конференции "Фундаментальные проблемы оптики – 2004", Санкт-Петербург, Россия, 18-21 октября, 2004, с. 111-113.
15. С.В. Заботнов, И.А. Остапенко, Л.А. Головань "Фемтосекундное лазерное микроструктурирование поверхности кремния" // Сборник тезисов докладов Научной конференции "Ломоносовские чтения – 2005", секция физики, физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 18-28 апреля, 2005, с. 44-47.
16. S.V. Zobotnov, L.A. Golovan, S.O. Konorov, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov "Modification of cubic nonlinear susceptibility in nanostructured silicon" // Technical digest on CD-ROM of the International Conference on Coherent and Nonlinear Optics "ICONO/LAT – 2005", St. Petersburg, Russia, May 11-15, 2005, presentation IThC5.
17. S.V. Zobotnov, L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, G.D. Shandybina "Laser-induced structuring of silicon surfaces by femtosecond pulses" // Technical digest on CD-ROM of the International Conference on Lasers, Applications, and Technologies "ICONO/LAT – 2005", St. Petersburg, Russia, May 11-15, 2005, presentation LThL9.
18. L.A. Golovan, S.V. Zobotnov, S.O. Konorov, A.B. Fedotov, A.M. Zheltikov, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, G.I. Petrov, V.V. Yakovlev "Modification of nonlinear susceptibilities in anisotropically nanostructured silicon" // Book of abstracts of the Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications, Systems and Technologies "CLEO/QELS and PhAST– 2005", Baltimore, USA, May 22-27, 2005, presentation JWB92.
19. S.V. Zobotnov, I.A. Ostapenko, L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, G.D. Shandybina "Third-harmonic generation from silicon surfaces structured by femtosecond laser pulses" // Book of abstracts of the International Conference Functional Materials "ICFM – 2005", Partenit, Crimea, Ukraine, October 3-8, 2005, p. 291.
20. И.А. Остапенко, С.В. Заботнов, "Фемтосекундное лазерное микроструктурирование поверхности кремния" // Сборник трудов IV Международной конференции молодых ученых и специалистов "Оптика – 2005", Санкт-Петербург, 17-21 октября, 2005, с. 31-32.