

На правах рукописи

Головань Леонид Анатольевич

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

Специальность: 01.04.21 — лазерная физика

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Москва — 2008

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

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Емельянов Владимир Ильич  
доктор физико-математических наук,  
член-корреспондент РАН,  
профессор Конов Виталий Иванович  
доктор физико-математических наук  
Фёдоров Анатолий Валентинович

Ведущая организация: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Защита состоится 17 апреля 2008 г. в 16.00 час. на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 при Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова по адресу: 119991 ГСП-1 Москва, Ленинские горы, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

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

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2008 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 501.001.31

Т.М. Ильинова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** 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 в основном определяется возможностью генерировать, переключать и детектировать оптический сигнал, используя нелинейно-оптические процессы. С другой стороны, современные телекоммуникационные технологии требуют миниатюризации устройств для управления распространением излучения. 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 тем или иным способом проводится „сборка“ 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 полупроводника или нанокластерами диэлектрика.

Все вышесказанное объясняет необходимость детального изучения оптических свойств пористых полупроводников и диэлектриков. Указанные материалы, как свидетельствуют результаты недавних исследований, могут обладать высокой эффективной нелинейной восприим-

чивостью 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 хорошими модельными объектами для изучения электродинамики нанокomпозитных 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 исследованию возможностей управления с их помощью фотонными свойствами пористых полупроводников и диэлектриков.

**Цели** диссертационной работы заключались в следующем:

- установить взаимосвязь микроструктуры пористых полупроводников и диэлектриков с их оптическими свойствами;
- исследовать нелинейно-оптические процессы второго и третьего порядка в пористых полупроводниках и диэлектриках с различными структурными характеристиками.

Для достижения этих целей 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 их линейные оптические свойства, в частности на 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 слоев;
- 6) изучение особенностей трех- и четырехволновых взаимодействий 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 полупроводниковые материалы, как пористый кремний (ПК) и пористый фосфид галлия (ПФГ), а также диэлектрические среды, такие, как окисленный пористый кремний (ОПК) и пористый оксид алюминия (ПОА). Данные материалы составляют 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 составляют от единиц нанометров до долей микрометра.

Для решения поставленных задач использовались разнообразные **экспериментальные и теоретические методы**. Образцы пористых материалов и структур на их основе формировались посредством химического и электрохимического травления. Исследование структурных свойств полученных объектов проводилось методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской дифракции. Оптические свойства изготовленных слоев пористых материалов изучались методами спектроскопии видимого и инфракрасного диапазонов, генерации второй и третьей оптических гармоник, когерентного антистоксова рассеяния света. Эксперименты выполнялись с использованием наносекундных и пикосекундных лазерных систем на основе кристаллов Nd:YAG, Nd:YVO<sub>4</sub>, фемтосекундной лазерной системы на основе кристалла Cr:форстерита, параметрического генератора света и волоконно-оптического генератора континуума. Для описания оптических свойств пористых материалов 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.

**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 и диэлектриков, их линейных и нелинейных оптических свойств, а также в разработке физических моделей для их описания.

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 формы пор и нанокластеров вещества, а также их размеры и эффект 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 электростатической 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.

**Практическая значимость исследования.** Полученные в диссертации результаты открывают возможности для развития новых методов преобразования частот и управления распространением лазерного излучения на основе нелинейно-оптических явлений в пористых полупроводниках и диэлектриках. В частности, 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 и в качестве спектрально- и поляризационно-селективных элементов;
- 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 нанокompозитную среду для нелинейно-оптического преобразования частоты с высокой эффективностью;
- 4) эффективные преобразователи частоты на основе мезо- и макропористых полупроводников.

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 найденная возможность управлять им, заполняя поры диэлектрическими жидкостями.
- 3) Теоретически и экспериментально продемонстрированная модификация тензора эффективной кубической восприимчивости оптически анизотропных ПК и ОПК по сравнению с кристаллическим кремнием и аморфным оксидом кремния.
- 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.

**Личный вклад автора в проведенное исследование.** Личный вклад автора заключается в выборе объекта исследований, формулировке цели и постановке 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, выполненных в ходе настоящей работы; руководству или координации работ, включающих в себя использование различных (прежде всего структурных) методик исследований, а также в анализе и обобщении полученных результатов.

**Апробация 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 итало-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 – Фраскати, 2004), II-V международных конференциях "Porous Semiconductors – Science and Technology" (Мадрид, 2000, Тенерифе, 2002, Кульера – Валенсия, 2004, Ситжес – Барселона, 2006), IX, X, XII, XIII, XIV международных симпозиумах по лазерной физике LPHYS (Бордо, 2000, Москва, 2001, 2003, Триест, 2004, Киото, 2005), международных конференциях по когерентной и нелинейной оптике ICONO (Минск, 2001, С.-Петербург, 2005, Минск, 2007), 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, нейтронов и электронов для исследования материалов РСНЭ-2003 (Москва 2003); X конференции по комплексным средам и материалам *Bianisotropics 2004* (Гент, 2004), совещании "Нанофотоника - 2004" (Н. Новгород, 2004), II и III международных конференциях по материаловедению и физике конденсированного состояния (Кишинев, 2004, 2006), XX российской конференции по электронной микроскопии ЭМ'2004 (Черноголовка, 2004), X международной конференции "Физика диэлектриков" (С.-Петербург, 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/Euro - IQEC (Мюнхен, 2007), международной конференции по функциональным материалам ICFM (Партенит, 2005, 2007), Ломоносовских чтениях (Москва, 2002, 2004, 2006).

**Публикация результатов работы.** Материалы диссертации опубликованы в 103 работах. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 35 статьях в ведущих рецензируемых журналах, из которых 27 статей (т.е. более 75% основных работ диссертанта) — в журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией Минобрнауки РФ для публикации научных результатов диссертаций.

**Структура и объем работы.** В соответствии с поставленными целями исследования, характером и объемом проведенной работы, диссертация содержит введение, пять глав, заключение и список литературы. Общий объем диссертации составляет 251 страницу машинописного текста, содержащие текст работы, 111 рисунков, 7 таблиц, список использованных источников на 26 страницах, содержащий 223 наименования.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и конкретные задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения работы, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации посвящена разработке методов формирования таких пористых полупроводников и диэлектриков, как ПК, ОПК, ПФГ, ПОА. На основании как анализа литературных данных, так и оригинальных результатов, в работе предложены методы изготовления ука-

занных пористых материалов, а также фотонно-кристаллические структур на их основе. Дано определение пористости

$$p = 1 - \rho/\rho_0 \quad , \quad (1)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотности пористого слоя и исходного материала соответственно. Изучены зависимости структурных параметров (пористости, размеров пор и нанокластеров, формы пор) от режимов травления и особенностей исходных материалов. Так, для ПК возможно формирование пор диаметром от 1 до 100 нм, для ПФГ от 50 до 1000 нм, для ПОА от 10 до 500 нм. Используется следующая классификация пористых сред по размеру пор [1]: 1) микропористые – диаметр пор менее 2 нм, 2) мезопористые – диаметр пор свыше 2 нм, но менее 50 нм и 3) макропористые – диаметр пор свыше 50 нм.

Для формирования пористых сред применялся главным образом метод электрохимического травления кристаллических полупроводников и алюминиевой фольги. Для изготовления ПК использовались пластины кристаллического кремния, легированные бором, а в качестве электролита применялись спиртовые растворы плавиковой кислоты. Размеры пор и остающихся после травления нанокристаллов кремния варьировались в пределах от единиц до сотен нанометров в зависимости от плотности тока травления, концентрации плавиковой кислоты в электролите и уровня легирования пластины. При обсуждении структурных особенностей ПК подчеркивается преимущественная ориентация его пор вдоль кристаллографических осей  $\langle 100 \rangle$  [2], а также рост упорядоченности пор с увеличением уровня легирования исходного кристалла кремния [3].

Для преодоления такого недостатка ПК, как непрозрачность в видимой области спектра, ограничивающего его применение в оптике, в работе предлагается использовать окисленный пористый кремний, получаемый в результате термической обработки ПК. Приводятся сведения о режиме такой обработки, позволяющей формировать слои ОПК оптического качества, прозрачные в видимом спектральном диапазоне.

Пористый фосфид галлия формировался при электрохимическом травлении пластин кристаллического фосфида галлия в плавиковой или серной кислотах, размеры пор при этом составляли сотни нанометров. Распространение пор в GaP происходит, как правило, вдоль выделенных кристаллографических направлений  $\langle 111 \rangle$ .

Слои ПОА изготавливались методом электрохимического травления подложек из фольги алюминия в различных кислотах. Получающийся пористый слой представляет собой набор гексагональных оксидных

ячеек, по центру которых проходит полый канал [4]. 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: от 0,01 - 0,03 мкм для серной кислоты до 0,1 - 0,5 мкм для винной кислоты. После получения слой ПОА обычно отделялся от подложки растворением последней в растворе 0,05М  $\text{CuCl}_2:\text{HCl}$  (50%).

В данной главе также сообщается о методах изготовления кремниевых фотонно-кристаллических структур: многослойных периодических структур, образованных чередующимися слоями ПК различной пористости, и щелевых кремниевых структур, представляющие собой чередующиеся слои монокристаллического кремния и щелей с характерными толщинами порядка нескольких микрометров.

Таким образом, в диссертационной работе найдены режимы электрохимического формирования пористых полупроводников и диэлектриков (ПК, ОПК, ПФГ, ПОА), обладающих такими структурными параметрами (пористость, размер и ориентация пор), при которых наилучшим образом проявляется влияние факторов локального поля.

Во **второй главе** изложены результаты исследования линейных оптических свойств пористых полупроводников и диэлектриков: двулучепреломления в пористых слоях и локализации света в мезопористом фосфиде галлия.

Для описания оптических свойств микро- и мезопористых материалов применяется приближение эффективной среды [5]. В рамках данного приближения нанокompозитные системы можно рассматривать как однородные с точки зрения оптики среды. Условием применимости данного приближения является малость размеров неоднородностей по сравнению с длиной волны оптического излучения. Дан обзор основных электростатических моделей эффективной среды и их обобщений, описывающих случаи анизотропных нанокompозитных сред.

В работе приведены экспериментальные схемы, использованные для измерения в инфракрасной (ИК) и видимой областях спектра оптических параметров пористых полупроводников и диэлектриков: величин показателей преломления и двулучепреломления. Приводятся экспериментальные данные о двулучепреломлении формы [6] пористых полупроводников и диэлектриков. В частности показано, что при использовании в качестве подложки сильнолегированного кремния ( $p^{++}\text{-Si}$ , удель-

ное сопротивление  $\rho = 1 - 5$  мОм·см) вследствие преимущественной ориентации пор вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$  мезопористый слой, сформированный на поверхности с ориентацией поверхности (110), будет проявлять свойства отрицательного одноосного кристалла, оптическая ось которого совпадает с кристаллографическим направлением [001]. Напротив, мезопористый кремний, сформированный на  $p^{++}$ -Si с ориентацией поверхности (100), обладает свойствами положительного кристалла. Использование кристаллического кремния с ориентацией поверхности (110), но с меньшим уровнем легирования ( $p^+$ -Si,  $\rho = 20 - 100$  мОм·см) приводит к тому, что в данном случае оптическая ось, хотя и лежит в плоскости поверхности, совпадает с кристаллографическим направлением  $[1\bar{1}0]$ , а величина двулучепреломления зависит от пористости немонотонно. Данные эффекты вызваны менее упорядоченным расположением пор в ПК, изготовленном на  $p^+$ -Si.

Величина двулучепреломления существенным образом зависит от пористости, значение которой определяется в том числе плотностью тока травления. Как видно из

рис. 1, 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 слоев достигала 0,24 в ИК области при средней величине показателя преломления  $(n_o + n_e)/2 = 1,3$ . Отметим, что это значение  $\Delta n$  превышает аналогичную величину для такого естественного двулучепреломляющего кристалла,

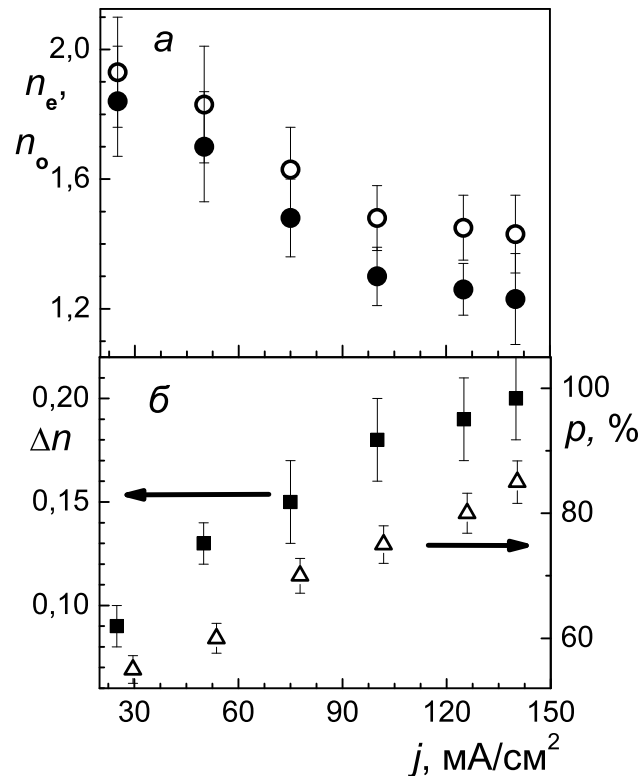


Рис. 1. Зависимости а) показателей преломления мезопористого кремния для обыкновенной и необыкновенной волн (○ и ● соответственно) и б) величины двулучепреломления (■), а также пористости  $p$  (△) от плотности тока травления  $j$ .

как исландский шпат ( $\Delta n = 0, 15$ ).

Измеренная экспериментально дисперсия показателей преломления для мезопористого кремния позволила провести сравнение с результатами моделирования, выполненного в рамках обобщенной статической модели Бруггемана [7, 8], в которой поры с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$  и кремниевые нанокристаллы с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$  считаются эллипсоидами вращения. В этом случае компоненты тензора эффективной диэлектрической восприимчивости нанокompозитной среды  $\varepsilon_{eff,ii}$  находятся из уравнения:

$$p \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff,ii}}{\varepsilon_{eff,ii} + L_i(\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff,ii})} + (1 - p) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff,ii}}{\varepsilon_{eff,ii} + L_i(\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff,ii})} = 0, \quad (2)$$

где  $p$  – пористость,  $L_i$  – фактор деполяризации, определяемый отношением  $\xi = a/b$  длин полярной  $a$  и экваториальной  $b$  полуосей эллипсоида, а индекс  $i$  нумерует декартову координату. Для полей, направленных вдоль оси вращения эллипсоида и перпендикулярно ей, величины факторов деполяризации даются выражениями:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{1 - \xi^2} \left( 1 - \xi \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \xi^2})}{\sqrt{1 - \xi^2}} \right), \quad (3)$$

$$L_{\perp} = \frac{1}{2} (1 - L_{\parallel}) \quad (4)$$

соответственно. Как следствие, различным направлениям поля будут соответствовать различные величины эффективной диэлектрической проницаемости, что позволяет учесть анизотропию в рамках модели эффективной среды.

Сравнение рассчитанных по модели (2) величин показателей преломления с экспериментально найденными показывает, что данная модель дает хорошее описание оптических свойств анизотропных слоев ПК в ближнем и среднем ИК диапазонах (см. рис. 2). Однако данное приближение неприменимо для длин волн видимого диапазона. Это связано с приближением длины волны к размеру нанокристалла и, следовательно, с выходом из области применимости электростатической модели эффективной среды. Более точный анализ требует учета влияния так называемой динамической деполяризации [9], т. е. размера нанокристалла и конечного времени распространения электромагнитной волны в нем, что

в конечном итоге дает вместо (2) следующее уравнение:

$$p \frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_{eff,ii} + (\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff,ii}) (L_i - D_i k_1^2 b^2 - i \frac{2}{9} k_1^3 b^3 \xi)} + (1-p) \frac{\varepsilon_{eff,ii}}{\varepsilon_{eff,ii} + (\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff,ii}) (L_i - D_i k_2^2 b^2 - i \frac{2}{9} k_2^3 b^3 \xi)} = 1, \quad (5)$$

где индекс  $i$  указывает направление поляризации поля,  $b$  – длина экваториальной полуоси эллипсоида вращения,  $k_1 = 2\pi/\lambda$  и  $k_2 = 2\pi\sqrt{\varepsilon_2}/\lambda$  модули волновых векторов для вакуума и кремния соответственно,  $\lambda$  – длина волны в вакууме, а

$$D_{||}(\xi) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} + \frac{\xi}{\sqrt{1 - \xi^2}} \left( 1 - \frac{\xi^2}{1 - \xi^2} \right) \arccos \xi \right], \quad (6)$$

$$D_{\perp}(\xi) = \frac{1}{4} \left[ \frac{\xi^2}{\xi^2 - 1} + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 - 1}} \left( 1 - \frac{\xi^2}{\xi^2 - 1} \right) \ln \left( \sqrt{\xi^2 - 1} + \xi \right) \right] - \quad (7)$$

факторы динамической деполяризации для поля, направленного вдоль оси вращения эллипсоида (6) и перпендикулярно ей (7). Как видно из рис. 2, учет динамической деполяризации позволяет, оставаясь в рамках модели эффективной среды, обеспечить лучшую аппроксимацию экспериментально полученных величин показателей преломления.

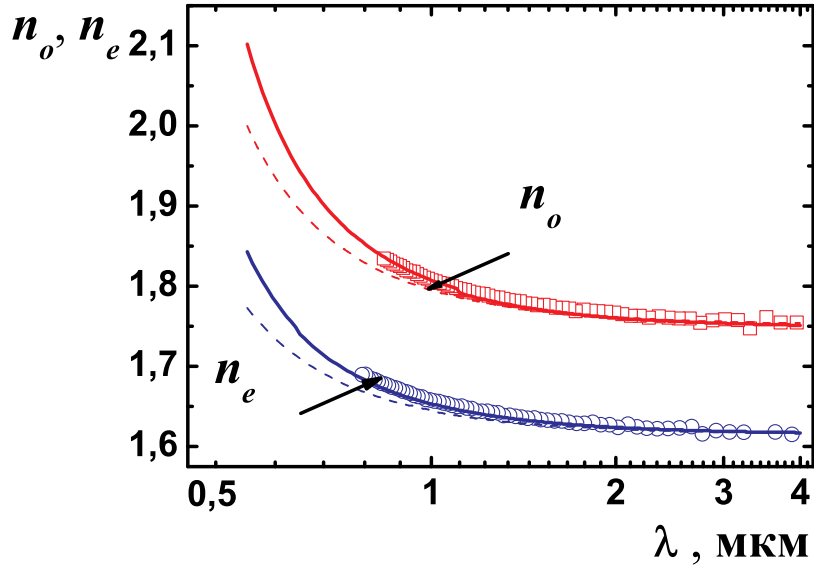


Рис. 2. Дисперсионные зависимости обыкновенной и необыкновенной волн для двулучепреломляющей пленки мезопористого кремния. Штриховые линии – результат аппроксимации в рамках электростатического приближения Бруггемана, сплошные линии – с учетом динамических поправок (5) - (7).

Термическое окисление двулучепреломляющего ПК приводит к формированию прозрачных в видимом диапазоне пленок, также обладающих двулучепреломлением, хотя его величина на порядок меньше, чем в исходных слоях ПК. По данным структурных измерений окисленный ПК представляет собой аморфную среду, и наблюдаемая оптическая анизотропия является анизотропией формы.

Величина двулучепреломления ОПК возрастает с увеличением пористости. Максимальная величина двулучепреломления ОПК достигается для образца с наибольшей пористостью и составляет  $\Delta n = 0,025$ , что более чем в два раза превышает оптическую анизотропию кристаллического кварца. Продемонстрировано также двулучепреломление формы в пористом фосфиде галлия и пористом оксиде 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). Используя двулучепреломляющие слои ПК, мы можем сформировать одномерный фотонный кристалл, у которого положения фотонных запрещенных зон зависят от поляризации (рис. 3).

Важную часть работы составляет изучение распространения лазерного излучения в макропористом фосфиде галлия. Пористый фосфид галлия отличается высокой величиной показателя преломления (3,1 на длине волны 1,2 мкм), прозрачностью в видимом диапазоне, поры и нанокристаллы в ПФГ имеют размер в сотни нанометров. Все это делает ПФГ одним из самых привлекательных материалов для изучения процессов рассеяния и локализации света.

Образцы ПФГ обладали значительным рассеянием в видимом диапазоне. Измеренные зависимости интенсивности рассеянного света от дли-

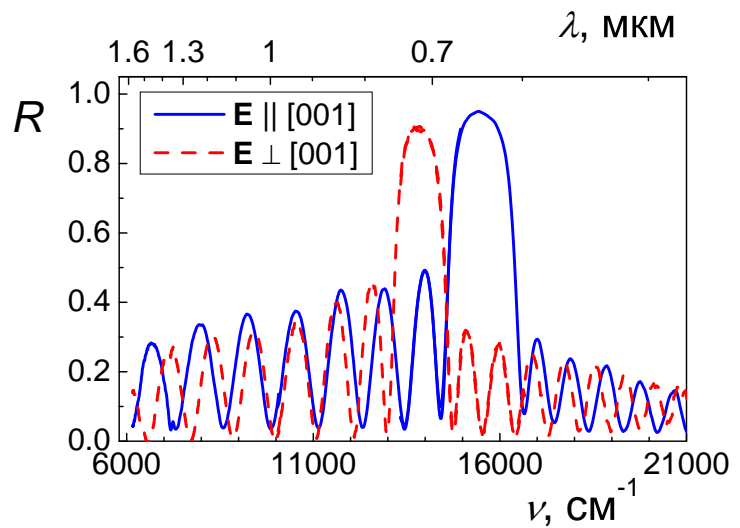


Рис. 3. Спектры отражения многослойной периодической структуры на основе анизотропного пористого кремния при различных поляризациях излучения.  $R$  – коэффициент отражения,  $\nu$  – волновое число.

Таблица 1. Величины пористости и свойства образцов ПФГ, использованных в экспериментах по оптическому гетеродинамированию.

№	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

ны волны указывают на нерелеевский характер рассеяния. Динамика рассеяния света в слоях ПФГ была исследована с использованием схемы оптического гетеродинамирования на базе сканирующего интерферометра Майкельсона и фемтосекундной лазерной системы (лаборатория сверхсильных световых полей кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова). Определённые величины коэффициента диффузии фотона в рассеивающей среде, длины свободного пробега и времени жизни фотона в пористом слое для образцов ПФГ разной пористости приведены в таблице 1. Как видно из нее, рост пористости приводит к падению длины свободного пробега фотонов и увеличению времени жизни фотона в пористом слое, т.е. происходит усиление роли локализации света с ростом пористости. Вместе с тем, с увеличением пористости, режим сильной локализации [10], критерием которого является выполнение условия  $kl \lesssim 1$ , где  $k$  – волновой вектор, а  $l$  – длина свободного пробега фотона, очевидно не достигается.

Для щелевых кремниевых структур была измерена величина двулучепреломления, которая составила  $\Delta n = 0,77$  в дальнем инфракрасном диапазоне. Локализация падающего излучения в кремниевые стенка такой структуры, которые играют роль плоских волноводов приводит к увеличению эффективного объёма его взаимодействия излучения с веществом. Это приводит к росту эффективности процесса комбинационного рассеяния света в щелевых кремниевых структурах в несколько раз по сравнению с кристаллическим кремнием.

**Третья глава** диссертации посвящена исследованию возможностей достижения 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. Теоретический анализ фазового согласования указанных



нелинейно-оптических процессов был основан на развитой модели эффективной среды. В экспериментах, частично выполненных в лаборатории фотоники и нелинейной спектроскопии кафедры общей физики и волновых процессов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и в лаборатории фемтосекундных лазеров Университета штата Висконсин – Милуоки (США), применялись пико- и фемтосекундные лазеры на Nd:YAG и Cr:форстерите, частоты излучения накачки которых не попадали в область фундаментального поглощения исследуемых материалов, плотности энергии лазерных импульсов не превышали  $1 \text{ Дж/см}^2$ .

Была продемонстрирована зависимость сигнала ВГ от угла падения излучения на слой ПК (мейкеровские биения). В выполненных расчетах определены условия достижения фазового согласования в слоях ПК и ОПК, результаты которых нашли свое подтверждение в экспериментах. Установлено, что двулучепреломление в мезопористом кремнии слишком велико для осуществления синхронной генерации ВГ, однако заполнение пор диэлектрическими жидкостями, понижающее 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 его поляризационных зависимостей (рис. 4). Величина двулучепреломления ПК и ОПК оказывается столь велика, что позволяет осуществить фазовое согласование генерации ТГ. На возможность реализации фазового синхронизма в геометрии  $ooe - e$  указывает теоретический анализ этого процесса с помощью укороченных волновых уравнений, учитывающих модификацию тен-

зора кубической нелинейной восприимчивости (см. ниже). В эксперименте фазовое согласование достигалось при перестройке длины холостой волны параметрического генератора света. В образцах ПК с большим двулучепреломлением удается добиться фазового синхронизма в указанной выше геометрии (рис. 5) при накачке на дли-

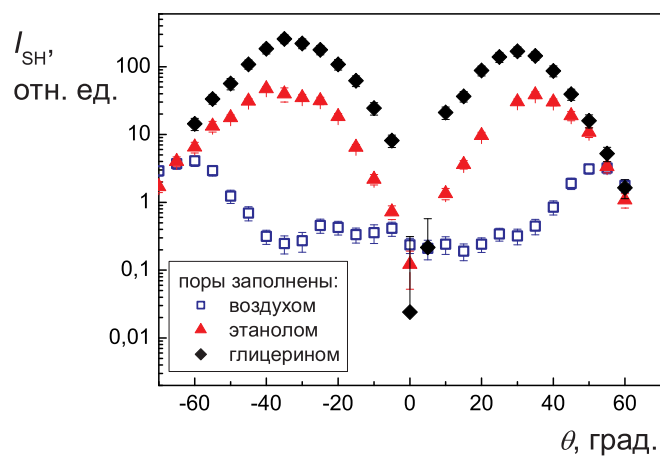


Рис. 4. Зависимости сигнала ВГ от угла падения  $\theta$  излучения на образец ПК с пористостью 65%. Поры заполнены воздухом ( $\square$ ), этанолом ( $\blacktriangle$ ) и глицерином ( $\blacklozenge$ ). Поляризации волны основной частоты и ВГ соответствуют взаимодействию  $(oo-e)$ .

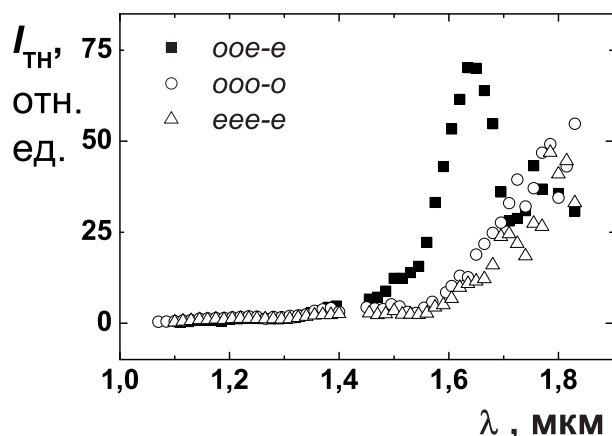


Рис. 5. Зависимости сигнала ТГ от длины волны накачки в различных геометриях взаимодействия для пленки ПК.

ной генерации ТГ при накачке на данных длинах волн в исследуемых материалах подтверждается изменением вида ориентационных зависимостей ТГ. Для ОПК при изменении

не волны 1,635 мкм. В то же время для иных геометрий взаимодействия фазовый синхронизм в исследуемом диапазоне длин волн накачки не достигался.

Для двулучепреломляющего ОПК фазовый синхронизм достигается при длине волны накачки 1,1 мкм также при взаимодействии типа *ooe* – *e*. Достижение режима синхрон-

ной до 1,1 мкм наблюдается рост сигнала ТГ в пять раз в том случае, когда ТГ поляризована параллельно поляризации излучения накачки, и на два порядка, когда ТГ поляризована перпендикулярно поляризации излучения накачки (рис. 6). Отметим, что в аморфном материале, формирующем ОПК, ТГ должна быть поляризована лишь параллельно поляризации излучения на основной частоте, однако двулучепреломление ОПК и фазовое согласование в нем приводят к генерации ТГ, поляризованной перпендикулярно поляризации накачки. Кроме того, в пользу достижения фазового синхронизма в ПК свидетельствует и за-

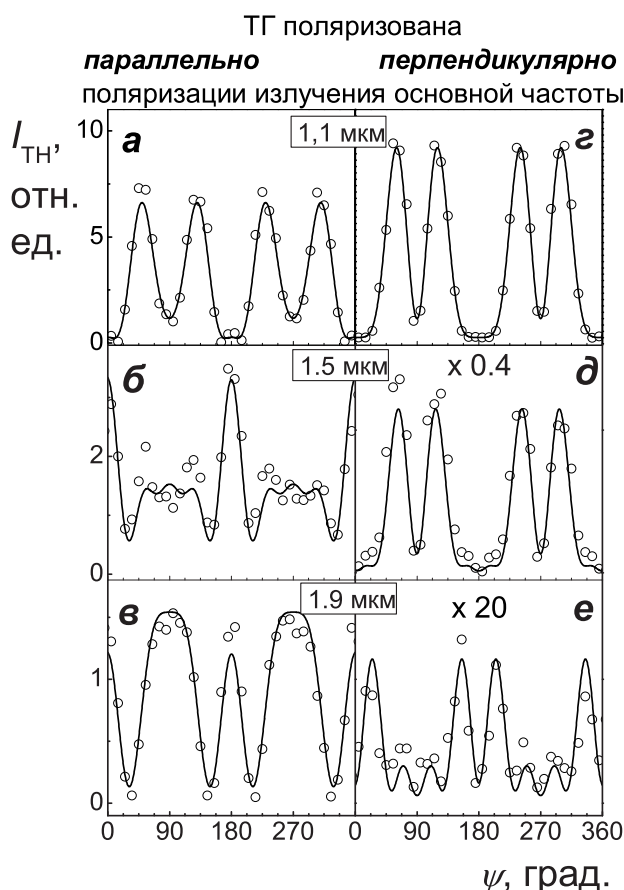


Рис. 6. Ориентационные зависимости сигнала ТГ в ОПК для различных длин волн излучения на основной частоте. Угол  $0^\circ$  соответствует поляризации накачки вдоль кристаллографической оси [001]. Сплошные линии – рассчитанные ориентационные зависимости.

висимость сигнала ТГ от толщины образца. Для обоих материалов результаты расчетов и экспериментальные данные демонстрируют хорошее соответствие.

В **четвертой главе** рассматривается модификация нелинейной восприимчивости при переходе от объемных полупроводников и диэлектриков к пористым.

Вводится понятие эффективной нелинейной восприимчивости, приводятся сведения о свойствах нелинейно-оптической восприимчивости кристаллического кремния. Анализ свойств симметрии слоев ПК и ОПК, принимающий во внимание кристалличность кремниевых остатков, показывает, что данные материалы обладают свойствами кристаллов групп  $4/m\bar{3}m$  и  $\infty/m\bar{3}m$  и, следовательно, обладают пятью  $(\chi_{eff, 1111}^{(3)}, \chi_{eff, 3333}^{(3)}, \chi_{eff, 1122}^{(3)}, \chi_{eff, 1133}^{(3)}$  и  $\chi_{eff, 3311}^{(3)})$  и тремя  $(\chi_{eff, 1122}^{(3)}, \chi_{eff, 1133}^{(3)}$  и  $\chi_{eff, 3333}^{(3)})$  независимыми ненулевыми компонентами соответственно. Напомним, что тензор кубической восприимчивости  $\widehat{\chi}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$  кристаллического кремния имеет две независимых компоненты:  $\chi_{1111}^{(3)}$  и  $\chi_{1122}^{(3)}$ , а аморфный оксид кремния, из которого состоит ОПК, — одну независимую компоненту  $\chi_{1111}^{(3)} = 3 \chi_{1122}^{(3)}$ .

С использованием приближения эффективной среды проведены оценки величин кубической восприимчивости пористого кремния. В том случае, когда нанокompозитная среда образована частицами с одинаковой формой, рассеяние света на которых пренебрежимо мало, и лишь один из компонентов этой среды обладает нелинейно-оптическим откликом, эффективная кубическая восприимчивость будет иметь вид [5]:

$$\chi_{eff, ijkl}^{(3)} = f \mathcal{L}_i(\omega) \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) \mathcal{L}_j(\omega_1) \mathcal{L}_k(\omega_2) \mathcal{L}_l(\omega_3), \quad (8)$$

где  $f$  — объёмная доля (фактор заполнения) компонента нанокompозитной среды, обладающего оптической нелинейностью, а

$$\mathcal{L}_i = (1 + L_i(\varepsilon_{1,ii} - \varepsilon_{2,ii})/\varepsilon_{2,ii})^{-1} \quad - \quad (9)$$

фактор локального поля. В результате этих оценок мы получаем те же независимые компоненты тензора  $\widehat{\chi}^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ , что и в результате анализа свойств симметрии. Выполненные в рамках этого приближения расчеты предсказывают, что двулучепреломляющий мезопористый кремний должен обладать существенно меньшей величиной кубической восприимчивости, чем кристаллический кремний; с ростом пористости ее 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.

Таблица 2. Плотности токов травления, пористость и значения  $r$ , измеренные экспериментально в экспериментах по генерации ТГ в геометрии „на прохождение“ и рассчитанные по модели Бруггемана.

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

Эти выводы были проверены в серии экспериментов по генерации ВГ и ТГ в ПК различной степени пористости и размера пор и нанокристаллов. Как свидетельствуют результаты этих экспериментов, существенное уменьшение величины  $\chi_{eff}^{(3)}$  по сравнению с кристаллическим кремнием происходит только в микропористом кремнии. Мезопористый же кремний отличается ростом эффективности генерации ВГ и ТГ на порядок (см. рис. 7). Кроме того, при общем росте сигнала ориентационные зависимости сигналов ВГ и ТГ в ПК обладают менее выраженными максимумами и минимумами, чем в кристаллическом кремнии. Определенные из анализа экспериментальных данных отношения компонент  $r = (\chi_{1111} + 3\chi_{1122})/\chi_{3333}$  лишь качественно совпадают с результатами моделирования (см. табл. 2).

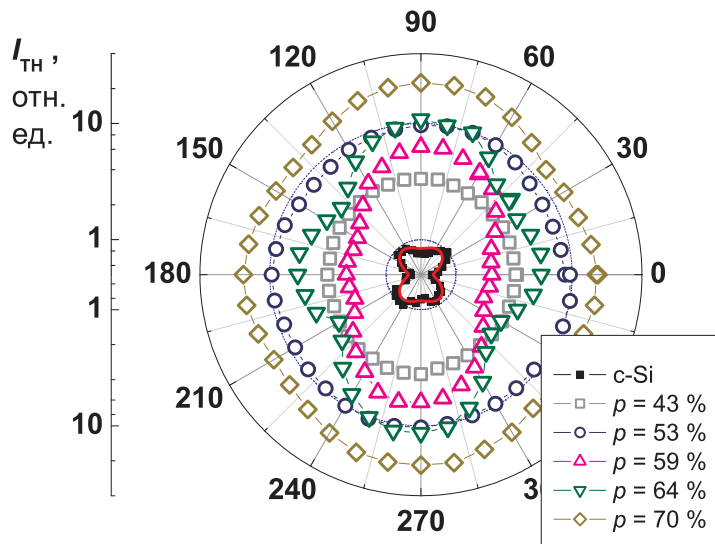


Рис. 7. Ориентационные зависимости сигнала ТГ, генерируемой при отражении от поверхностей кристаллического и мезопористого кремния различной пористости. ТГ поляризована параллельно поляризации накачки. Угол 0° соответствует направлению оптической оси [001].

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.

Для объяснения полученных результатов 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 неоднородной среде локальное поле  $\mathbf{E}$  в точке  $\mathbf{r}$  можно представить в виде:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = [1 + \delta(\mathbf{r})]\mathbf{E}_a, \quad (10)$$

а его средний куб, которому будет пропорциональна нелинейная поляризация:

$$\langle \mathbf{E}^3 \rangle = [1 + 3\langle \delta(\mathbf{r})^2 \rangle]\mathbf{E}_a^3. \quad (11)$$

Здесь  $\mathbf{E}_a$  – среднее поле в среде, а  $\delta(\mathbf{r})$  – его относительная вариация; очевидно,  $\langle \delta(\mathbf{r}) \rangle = 0$ . В образцах с бóльшим 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 электростатического приближения эффективной среды.

Длина оптической волны намного превосходит характерный размер пор и нанокристаллов 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 сферах радиусом  $a$ . 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 интерференцией рассеянного излучения как на основной частоте, так и на частотах гармоник. Иными словами, мы имеем дело с эффектами слабой локализации света. Это также объясняет отсутствие подобных эффектов в ОПК, нанокластеры которого обладают меньшим показателем преломления. Отметим также, что роль этого процесса в генерации гармоник будет отчасти ограничена поглощением как излучения на основной частоте, так и гармоник.

Детальному исследованию особенностей нелинейно-оптических взаимодействий в неоднородных средах и, в частности, влияния эффектов локализации света на эффективность этих процессов посвящена **пятая глава** диссертации.

К числу таких сред относятся многослойные периодические структуры. В проведенных экспериментах использовались многослойные периодические структуры, образованные 12 парами чередующихся слоев микропористого кремния с пористостями 70% и 80% и показателями преломления  $n_1 \approx 1,4$  и  $n_2 \approx 1,2$  соответственно. Установлено, что происходит значительное увеличение эффективности процесса генерации ВГ по сравнению как с кристаллическим кремнием, так и с одним слоем ПК. Как видно из рис. 8, эффективность генерации ВГ существенным образом зависит от

угла падения излучения на структуру, причем наибольший сигнал достигается для структуры с фотонной запрещенной зоной, приходящейся на длину волны ВГ. Изменение сигнала ВГ при вариации угла падения связано с изменением эффективного периода структуры, который, в свою очередь, обуславливает ее закон дисперсии и возможность достижения в такой структуре фазового синхронизма.

Дополнительные возможности достижения эффективного фазового согласования в одномерных фотонно-кристаллических структурах открываются при использовании слоев ПК, обладающих двулучепреломлением. Особый интерес представляют случаи, когда фотонные запрещенные зоны возникают на основной частоте или частоте гармоники. При этом становится возможным сочетать фазовое согласование, обусловленное как двулучепреломлением слоёв, так и самой структурой, и усиление поля в многослойной структуре.

Установлено, что эффективность генерации ВГ и ТГ существенным образом зависит от положения фотонной запрещенной зоны: запрет на распространение излучения на основной частоте или частоте гармоники приводит к подавлению процесса генерации гармоник. В многослойных

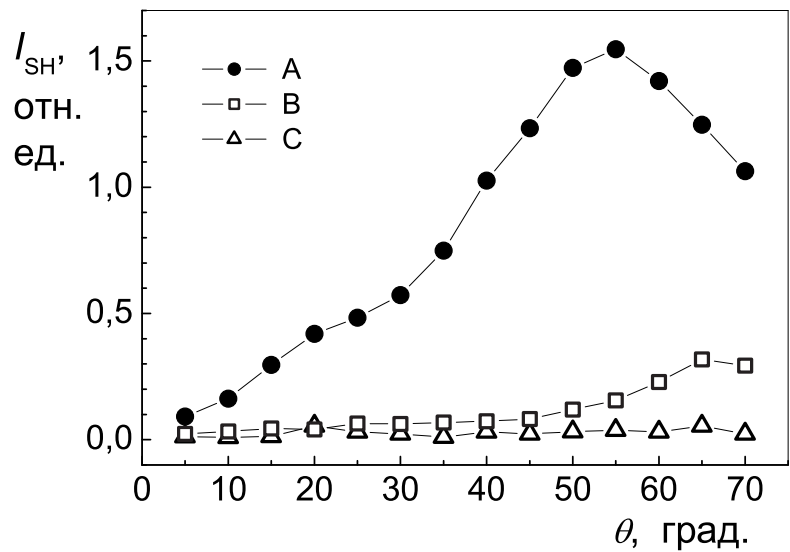


Рис. 8. Зависимости сигнала ВГ от угла падения излучения для многослойных периодических структур с различным периодом. Толщины слоев низкой и высокой пористостей составили  $d_1 = 87$  нм,  $d_2 = 95$  нм для структуры А,  $d_1 = 111$  нм,  $d_2 = 137$  нм для структуры В,  $d_1 = 178$  нм,  $d_2 = 150$  нм для структуры С.

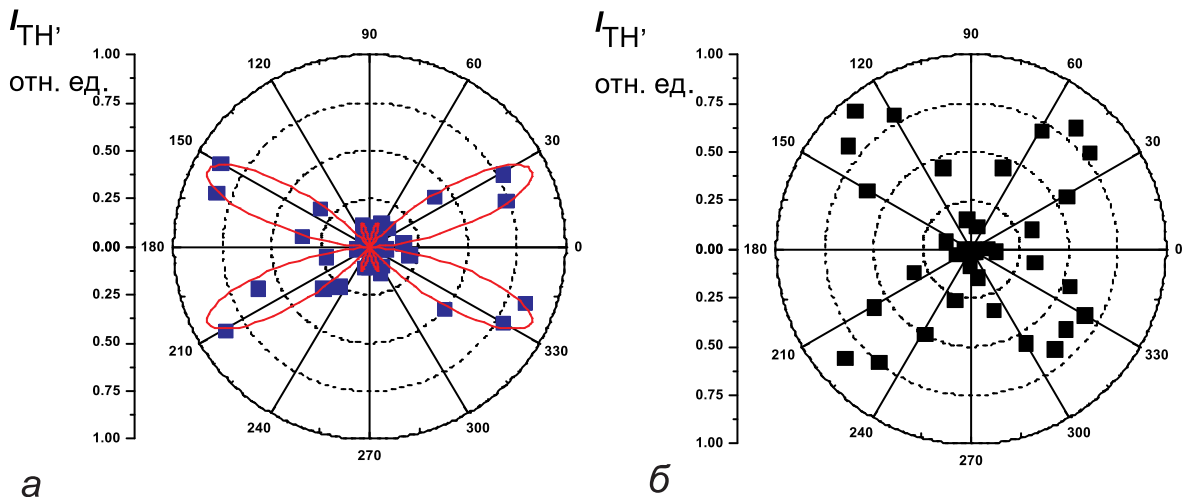


Рис. 9. Изменения ориентационных зависимостей сигнала ТГ для многослойной периодической структуры на основе ПК: а) частота излучения накачки не попадает в фотонную запрещенную зону, б) частота излучения накачки попадает в фотонную запрещенную зону.

структурах, сформированных из анизотропных слоев ПК, это проявляется как модификация ориентационных зависимостей сигналов гармоник (рис. 9).

Важную часть данной главы составляет изучение влияния эффекта слабой локализации света на нелинейно-оптический отклик наноструктурированных сред. Эксперименты были выполнены на слоях ПФГ, обладающего сильным рассеянием. Эффективность данных процессов существенно зависит от длины волны накачки. Как показали эксперименты с использованием параметрического генератора света (1,0 – 2,1 мкм, 3 нс) (рис. 10), для длин волн свыше 1,5 мкм сигнал ВГ в ПФГ уступает сигналу ВГ в кристаллическом GaP, что, по крайней мере качественно, согласуется с представлениями приближения эффективной среды. В то же время для меньших длин волн генерация ВГ в ПФГ оказывается более эффективной, чем в кристаллическом GaP, причем сигнал ВГ возрастает с

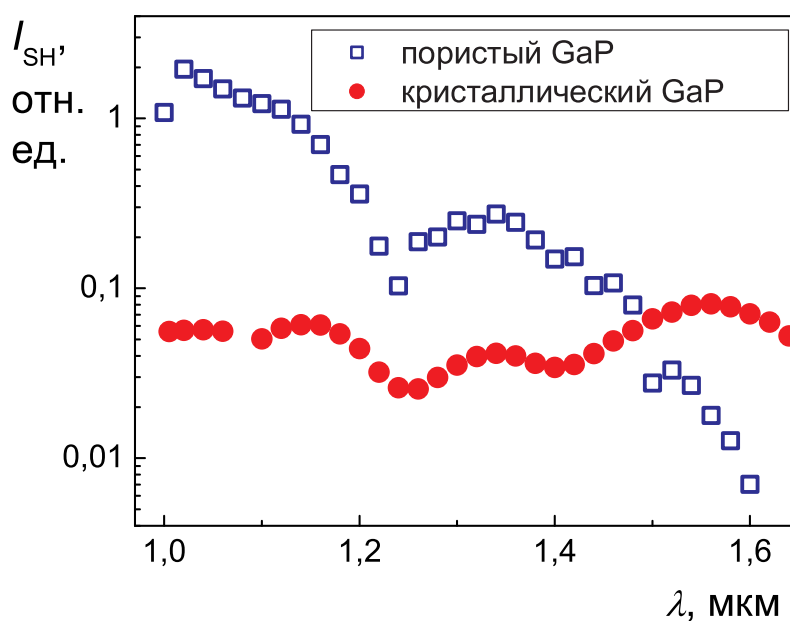


Рис. 10. Зависимости сигнала ВГ в кристаллическом и пористом фосфиде галлия от длины волны излучения накачки.



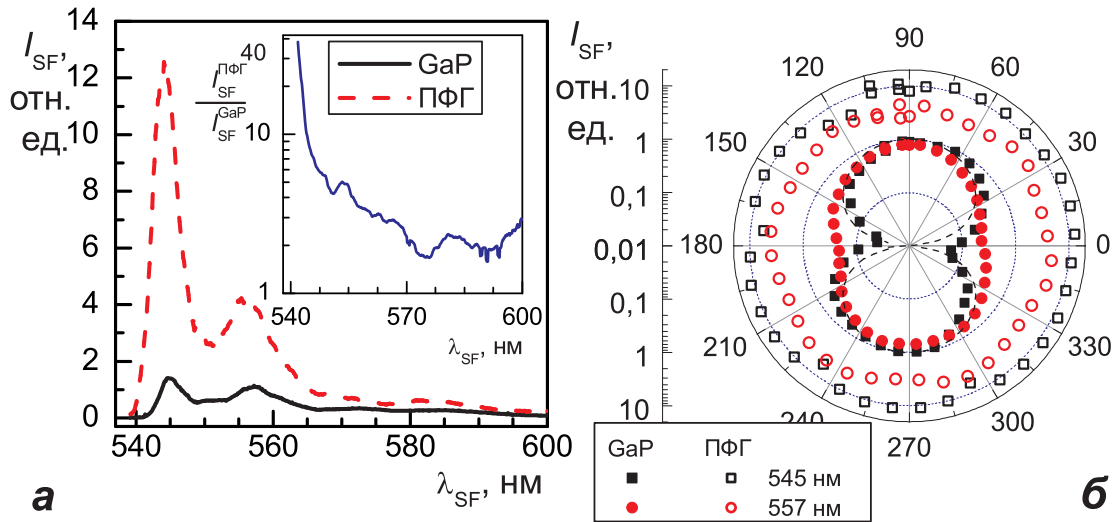


Рис. 11. а) Зависимость сигнала СЧ для кристаллического GaP и ПФГ от длины волны суммарной частоты  $\lambda_{SF}$ . На врезке приведено отношение сигналов суммарной частоты для ПФГ и кристаллического GaP, б) поляризационные зависимости сигнала на длинах волн СЧ 545 и 557 нм для кристаллического GaP (■) и ПФГ (○) при вращении направления поляризации излучения с длиной волны 1,064 мкм. Излучение континуума поляризовано вдоль оси  $[1\bar{1}0]$ .

уменьшением длины волны накачки. Измерения ориентационной зависимости сигнала ВГ свидетельствуют о полной деполаризации последней.

Аналогичные результаты были получены и для процесса генерации суммарной частоты (СЧ) (рис. 11). В последнем случае был использован пикосекундный лазер на  $Nd:YVO_4$  (1,064 мкм, 4 пс). По выходе из лазера излучение разделялось и частично направлялось в оптическое волокно, легированное  $GeO_2$ , для генерации в нем широкополосного континуума (1,1 - 1,35 мкм), а частично отводилось в линию задержки и затем использовалось для генерации ВГ, СЧ и когерентного антистоксова рассеяния света (КАРС).

Вместе с тем, как было установлено в экспериментах по КАРС, эффективность этого процесса в ПФГ падает по сравнению с кристаллическим фосфидом галлия.

Анализ полученных результатов позволяет выявить ту роль, которую фазовое рассогласование играет при когерентных нелинейно-оптических процессах в неупорядоченных средах. Действительно, КАРС отличается очень малой длиной когерентности, которая на порядок ниже типичного размера нанокристалла в ПФГ (рис. 12а). Следовательно, в ПФГ нельзя ожидать усиления эффективности этого процесса, поскольку нелинейные волны, генерируемые в одном нанокристалле, будут обладать малой амплитудой и случайной фазой из-за малой длины когерентности. Напротив, для генераций ВГ и СЧ длина когерентности в несколько раз



превосходит размер нанокристаллов, что делает возможным усиление этих сигналов. Тем не менее, зависимость сигналов ВГ и суммарной частоты, генерируемых одной наночастицей, от длины волны достаточно слабая и сама по себе не может объяснить наблюдавшегося роста сигнала ВГ с уменьшением длины волны (рис. 12б). Поэтому, анализируя полученные результаты, необходимо учесть длину взаимодействия и число наночастиц, участвующих в нелинейно-оптическом процессе в ПФГ. С уменьшением длины волны эффективность рассеяния света возрастает, что, в свою очередь, увеличивает время жизни фотона в слое ПФГ и его среднюю длину пути в пористой среде.

Для описания нелинейно-оптических процессов в оптически неоднородной среде часто используется подход, восходящий к работам по генерации ВГ в порошках [11], который иногда называют случайным фазовым квазисогласованием [12]. В его рамках нелинейно-оптический сигнал от такой среды как целого может сводиться к сумме нелинейно-оптических сигналов от ее отдельных элементов, в нашем случае полупроводниковых нанокристаллов, при этом зависимость величины сигнала от длины взаимодействия будет линейной. В данной работе получена зависимость величины сигнала ВГ от времени жизни фотонов в пористом слое  $\tau$ , измеренного методом оптического гетеродинамирования. Как видно из рис. 13а, сигнал ВГ  $I_{SH}$  растет с увеличением  $\tau$ . Оценив длину

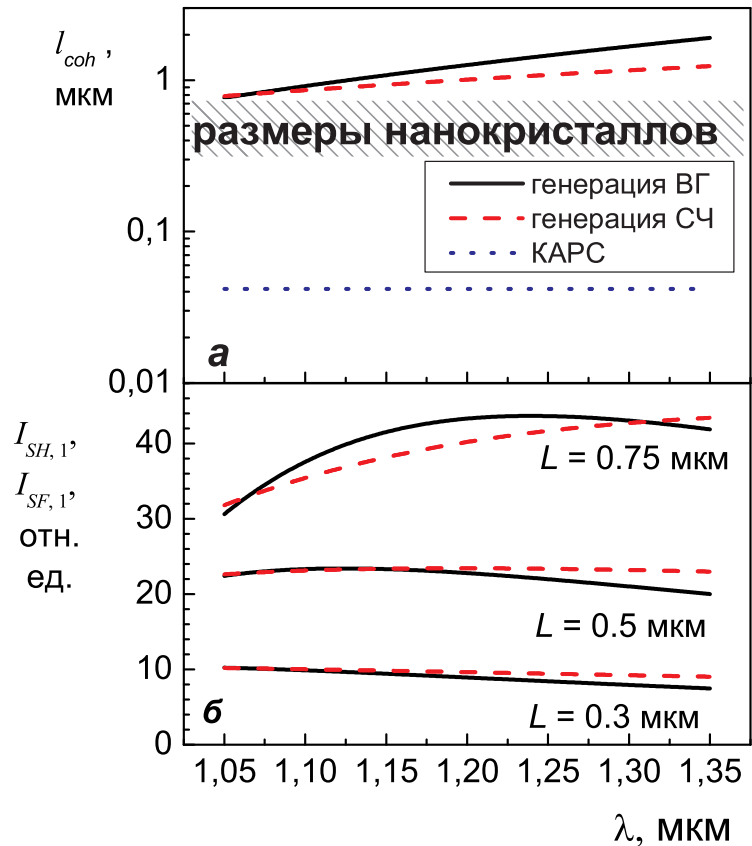


Рис. 12. а) Длины когерентности для процессов генерации ВГ, СЧ и КАРС в GaP в зависимости от длины волны излучения континуума. Штриховкой отмечен типичный размер нанокристаллов в ПФГ. б) Интенсивности ВГ ( $I_{SH,1}$ ) и СЧ ( $I_{SF,1}$ ), генерируемых в одном нанокристалле GaP, для различных размеров нанокристалла  $L$  как функция длины волны излучения континуума.

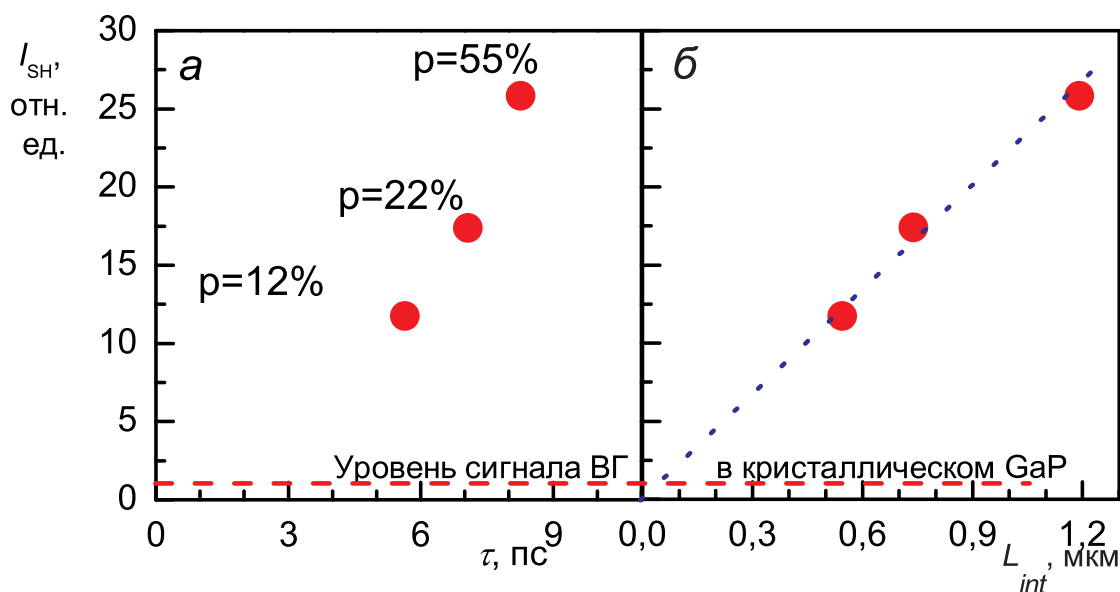


Рис. 13. Зависимость сигнала ВГ от времени жизни фотона в пористом слое (а) и длины взаимодействия (б).

взаимодействия  $L_{int} = c\tau/n$ , получим зависимость  $I_{SH}$  от  $L_{int}$  (рис. 13б). Последняя зависимость близка к линейной, что не противоречит предположению о фазовом квазисогласовании в слое ПФГ.

В **заклучении** сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

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. 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 и изменение угла падения излучения на образец позволяет изменить условия синхронизма и добиться фазово согласованной генерации второй гармоники в мезопористом кремнии. Наличие фазового синхронизма подтверждается существенным увеличением сигнала гармоники и изменением вида ее ориентационных зависимостей. Все экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с результатами расчетов.

4. Впервые установлена зависимость эффективности процессов генерации гармоник в пористом кремнии от среднего размера пор и нанокристаллов. В мезопористом кремнии зафиксирован рост эффективности генерации второй и третьей гармоник более, чем на порядок по сравнению с кристаллическим кремнием, тогда как в микропористом кремнии той же пористости обнаружено падение сигналов второй и третьей гармоник более, чем на порядок по сравнению с кристаллическим кремнием. В мезопористом кремнии с ростом его пористости зарегистрировано увеличение сигналов второй и третьей гармоник, а также тенденция к деполяризации гармоник. Предложено объяснение полученных результатов, связывающее рост эффективности процессов генерации гармоник с флуктуациями локального поля в пористом слое, обусловленными рассеянием на наночастицах и порах и многократной интерференцией рассеянного излучения.

5. Проведенные эксперименты по генерации 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 обыкновенных и необыкновенных волн.

6. Обнаружен рост эффективности генерации оптических гармоник

и суммарной частоты (до 1% при интенсивности излучения накачки в  $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>) в пористом фосфиде галлия более, чем на порядок по сравнению с кристаллическим фосфидом галлия. Установлено, что эффективность данных процессов существенно зависит от длины волны накачки, возрастая по мере уменьшения последней. Зафиксирован рост сигнала ВГ с ростом пористости до 55% и увеличением времени жизни фотона до 8 пс в слое пористого фосфида галлия. Сделан вывод о связи данного эффекта со слабой локализацией света в пористом слое.

## СПИСОК СТАТЕЙ, В КОТОРЫХ ОПУБЛИКОВАНЫ ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Головань Л.А., Зотеев А.В., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Исследование пористого кремния методами комбинационного рассеяния света и генерации второй гармоники // Письма в ЖТФ. – 1994. – Т. **20**, вып. 20. – С. 66-69.
2. 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.
3. Головань Л.А., Желтиков А.М., Кашкаров 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**, вып. 4. – С. 274-279.
4. 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.
5. Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Fedotov A.B., Kuznetsova L.P., Sidorov-Biryukov D.A., Kashkarov P.K., Zheltikov A.M., Kovalev D., Künzner N., Gross E., Diener J., Polisski G., Koch F. Phase matching of second-harmonic generation in birefringent porous silicon // Appl. Phys. B. – 2001. – V. 73, No. 1. – P. 31-34.
6. 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.

7. Кузнецова Л.П., Ефимова А.И., Осминкина Л.А., Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Исследование двулучепреломления в слоях пористого кремния методом инфракрасной Фурье-спектроскопии // Физика твердого тела. – 2002. – Т. **44**, вып. 5. – С. 780-784.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Мельников В.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. Физика. Астрономия. – 2003. – №4. – С.43-47.
13. Головань Л.А., Константинова А.Ф., Имангазиева К.Б., Круткова Е.Ю., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Дисперсия оптической анизотропии в пленках наноструктурированного кремния // Кристаллография. – 2004. – Т. **49**, №1. – С. 174-178.
14. Mel'nikov V.A., Golovan' L.A., Timoshenko V.Yu., Zheltikov A.M., Muzychenko D. A., Ukrainsev E. V., Laptinskaya T.V., Kashkarov P.K. Optical anisotropy of strongly photonic porous gallium phosphide // Laser Physics. – 2004. – V. **14**, No. 5. – P. 660- 663.
15. 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. – V. **79**, No. 2. – P. 225 - 228.
16. Заботнов С.В., Коноров С.О., Головань Л.А., Федотов А.Б., Чжан Х., Желтиков А.М., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Синхронная генерация третьей гармоники в анизотропно наноструктурированном кремнии // ЖЭТФ. – 2004. – Т. **99**, № 1. – С. 36-46.
  17. Кашкаров П.К., Головань Л.А., Заботнов С.В., Мельников В.А., Круткова Е.Ю., Коноров С.О., Федотов А.Б., Бестемьянов К.П., Гордиенко В.М., Тимошенко В.Ю., Желтиков А.М., Петров Г.И., Яковлев В.В. Увеличение эффективности нелинейно-оптических взаимодействий в наноструктурированных полупроводниках // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, вып. 1. – С. 153-159.
  18. Головань Л.А., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю., Желтиков А.М. Генерация оптических гармоник в наноструктурах пористых полупроводников // Вестник Московского университета. Сер. Физика. Астрономия. – 2005. – №2. – С. 31-40.
  19. Timoshenko V.Yu., Osminkina L.A., Efimova A.I., Fomenko M.A., Golovan L.A., Kashkarov P.K., Kovalev D., Künzner N., Gross E., Diener J., Koch F. Anisotropy of infrared absorption in (110) porous silicon layers // Phys. Stat. Sol. (c). – 2005. – V. **2**, No. 9. – P.3461-3465.
  20. Zaboltnov 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.
  21. Melnikov V.A., Golovan L.A., Konorov S.O., Fedotov A.B., Petrov G.I., Li L., Yakovlev V.V., Gavrilov S.A., Zheltikov A. M., Timoshenko V.Yu., Kashkarov P.K. Porous gallium phosphide: challenging material for nonlinear-optical applications // Phys. Stat. Sol. (c). – 2005. – V. **2**, No. 9. – P. 3248-3252.
  22. Golovan L.A. , Melnikov V.A., Bestem'yanov K.P., Zaboltnov 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**. – P. 353-356.
  23. 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.

24. Круткова Е.Ю., Тимошенко В.Ю., Головань Л.А., Кашкаров П.К., Астрова Е.В., Перова Т.С., Горшунов Б.П., Волков А.А. Инфракрасная и субмиллиметровая спектроскопия щелевых кремниевых структур // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. **40**, вып. 7. – С. 855 - 860.
25. 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**. – P. 303-308.
26. 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.
27. 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.
28. Головань Л.А., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю., Желтиков А.М. Двухлучепреломление формы и генерация оптических гармоник в наноструктурах пористых полупроводников // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. **1**, №1-2. – С. 111-120.
29. Головань Л.А., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем // Успехи физических наук. – 2007. – Т. **177**, №6. - С. 619-638.
30. Головань Л. А., Кашкаров П. К., Тимошенко В. Ю. Двухлучепреломление формы в пористых полупроводниках и диэлектриках // Кристаллография.– 2007 .– Т. **52**, № 4. – С. 697-710.
31. Пискунов Н. А., Заботнов С. В., Мамичев Д. А., Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Модификация двухлучепреломляющих свойств наноструктурированного кремния при изменении уровня легирования подложки бором // Кристаллография. – 2007. – Т. **52**, № 4.- С. 711-715.
32. Ефимова А.И., Круткова Е.Ю., Головань Л.А., Фоменко М.А., Кашкаров П.К., Тимошенко В.Ю. Двухлучепреломление и анизотропия оптического поглощения в пористом кремнии // ЖЭТФ. – 2007. – Т. **132**, вып. 3. – С. 680-693.

## Цитируемая литература

1. Rouquerol J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids. // Pure Appl. Chem. – 1994. – V. **66**, No. 8. – P. 1739-1758.
2. Smith R. L., Collins S. D. Porous silicon formation mechanisms. // J. Appl. Phys. – 1992. – V. **70**, No. 8. – P. R1-R30.
3. 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.
4. 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.
5. Sipe J. E., Boyd R.W. Nanocomposite Materials for Nonlinear Optics Based on Local Field Effects.// Optical Properties of Nanostructured Random Media /Shalaev V. M. (Ed.). – Topics Appl. Phys. – V. **82**. – P. 1–19. – Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2002.
6. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1970 – 856 с.
7. Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogen Substanzen // Ann. Phys. – 1935. – V. **24**.– P. 634-664.
8. 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.
9. 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.
10. Lagendijk A., Gómez Rivas J., Imhof A., Schuurmans R.P.J., Sprik R. Propagation of light in disordered semiconductor materials // Photonic Crystals and Light Localization in the 21st century / Soukoulis C.M. (Ed.) Dordrecht: Kluwer, 2001. – P. 447-473.
11. 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.
12. 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.