

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 535:530.182:621.372.632

ГЕНЕРАЦИЯ ОПТИЧЕСКИХ ГАРМОНИК В НАНОСТРУКТУРАХ ПОРИСТЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**Л. А. Головань, П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко, А. М. Желтиков***(кафедра общей физики и молекулярной электроники,
кафедра общей физики и волновых процессов)*

E-mail: leo@vega.phys.msu.ru

Рассматриваются способы увеличения эффективности генерации оптических гармоник в наноструктурах пористых кремния и фосфида галлия, сформированных с помощью электрохимического травления кристаллических полупроводников. Среди путей увеличения эффективности нелинейно-оптических взаимодействий выделяются фазовое согласование в анизотропно наноструктурированных полупроводниках, формирование одномерных фотонных кристаллов и увеличение локального поля, в том числе при рассеянии в макропористых полупроводниках.

Введение

Одним из магистральных направлений современной физики является изучение свойств материалов, формируемых из элементов, размеры которых составляют от единиц до сотен нанометров, а также разработка принципов создания таких наноструктур. Свойства таких структур заметно отличаются от свойств составляющих их элементов. Таким образом, становится возможным создать новые среды с заданными свойствами, которые найдут широкое применение в самых различных областях техники, химии, в электронике. В частности, большой интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения представляют оптические свойства наноструктурированных объектов [1, 2]. В настоящей работе исследуется применение таких низкоразмерных структур, а именно пористых полупроводников для создания различных оптических и лазерных устройств.

Электрохимическое травление твердых тел, приводящее к росту пор нанометрического размера и формированию нанокристаллов, стало одним из способов создания полупроводниковых сред с новыми свойствами. К числу преимуществ данной методики получения наноструктур следует отнести быстроту и контролируемость процесса, а также его невысокую стоимость. В том случае, когда характерные размеры пор и нанокристаллов много меньше длины волны, наноструктурированный полупроводник можно рассматривать как однородную оптическую среду, обладающую некоторым эффективным показателем преломления, отличным от показателей преломления веществ, образующих наноструктуру (так называемая модель эффективной среды) [2]. Выбирая параметры электрохимической обработки, возможно в широких пределах управлять оптическими свойствами (показателем преломления, величиной двулучепреломления) и толщиной пленок пористых

полупроводников, чтобы создать оптические среды и устройства с желаемыми свойствами. Наноструктурирование материалов позволяет также разработать новые принципы формирования сред для нелинейной оптики.

Обсуждая возможности увеличения эффективности таких нелинейно-оптических процессов, как преобразование оптической частоты и самовоздействие света, отметим, что указанное увеличение достигается за счет использования двух подходов: во-первых, искусственного двулучепреломления пористых полупроводников, обусловленного анизотропией электрохимического травления, и во-вторых, локализации света в ансамблях наночастиц. В настоящей работе эти подходы реализуются для таких наноструктурированных полупроводников, как пористый кремний (por-Si) [3–5] и пористый фосфид галлия (por-GaP) [6], состоящих из полупроводниковых нанокристаллов, разделенных порами нанометрического размера. Отметим, что оба этих подхода сочетаются в структурах, у которых неоднородности периодически упорядочены с периодом, сравнимым с длиной волны, — фотонных кристаллах [7]. Для последних важную роль играют как присущие им законы дисперсии, так и локальное увеличение напряженности полей. Фотонные кристаллы с успехом можно изготовить на основе пористых полупроводников [4, 8].

В основе обоих указанных подходов в конечном счете лежит влияние локальных полей в наноструктурах на их макроскопические оптические свойства. Отметим, что именно локальные поля управляют как величиной, так и свойствами симметрии эффективных нелинейных восприимчивостей. Рост эффективности нелинейно-оптических взаимодействий, как параметрических, так и непараметрических, за счет увеличения локального поля был предсказан и наблюдался для композитных оптических сред,

содержащих металлические включения [9], или, в более общем случае, включения, имеющие резонанс на частотах, близких к частотам взаимодействующих волн [10, 11], а также в тех случаях, когда включение с оптической нелинейностью окружено средой с большим показателем преломления [12]. В то же время поглощение излучения металлическими включениями приводит к неизбежным потерям энергии и нагреву используемых сред. Альтернативой может служить недавно обнаруженное усиление эффективности нелинейно-оптических процессов в *por-Si* [13–16] и *por-GaP* [17–19]. Полученные нами результаты детального изучения данных эффектов обсуждаются в настоящей работе.

1. Исследованные образцы

Пористый кремний

Пленки *por-Si* изготавливались с помощью анодного электрохимического травления пластин монокристаллического кремния (*c-Si*) с удельными сопротивлениями 1.5 и 3 мОм·см и ориентацией поверхности (110) в растворе HF (48%) : C₂H₅OH (1:1). Величины плотностей тока травления составляли 50 и 100 мА/см². Время травления изменялось от 2.5 до 20 минут, при этом толщина слоев составляла от 10 до 80 мкм. Отделение пленки от подложки осуществлялось путем резкого увеличения плотности тока до 700 мА/см² в течение нескольких секунд. Используемый режим обработки приводил к формированию мезопористого кремния, для которого размеры пор и кремниевых нанокристаллов составляли порядка 10 нм.

Ряд свободных пленок *por-Si* был подвергнут окислению на воздухе при температуре 950° в течение 2.5 ч; полученные пленки окисленного *por-Si* были прозрачные в видимой области спектра.

Фотонно-кристаллические структуры на основе пористого кремния

Поскольку пористость и показатели преломления определяются плотностью тока электрохимического травления, то, периодически варьируя эту величину, мы можем создавать из пористых полупроводников структуры с чередующимися слоями различной пористости и, следовательно, различных показателей преломления (рис. 1). Таким образом формируется одномерный фотонный кристалл.

Мы использовали пластины *c-Si* с ориентацией поверхности (100) и удельным сопротивлением 10 Ом·см и с ориентацией поверхности (110) и удельным сопротивлением 5 мОм·см. В последнем случае спектры отражения демонстрировали существенную анизотропию. Плотность тока травления варьировалась в пределах от 5 до 105 мА/см².

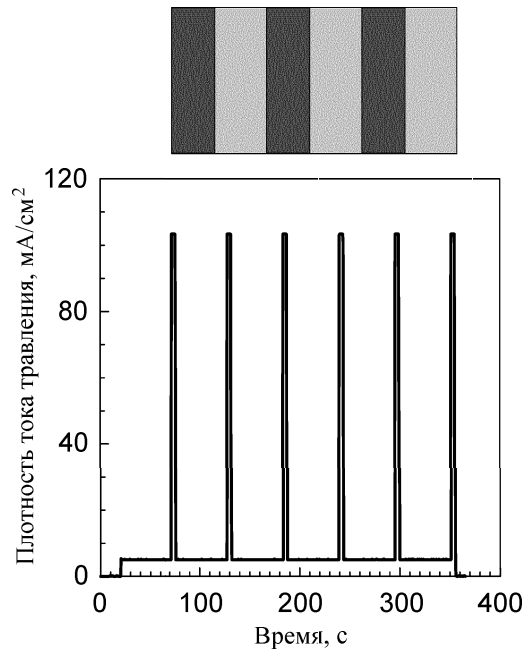


Рис. 1. Схематическое изображение многослойной структуры. Изменение во времени плотности тока травления при изготовлении многослойной структуры на основе *por-Si*

Пористый фосфид галлия

Слои *por-GaP* были сформированы с помощью электрохимического травления *n-GaP*, легированного Te с концентрацией $3 \cdot 10^{17}$ см⁻³, с исходными ориентациями поверхностей (110) и (111) в 0.5 М водном растворе H₂SO₄ и растворе HF (48%) : C₂H₅OH (1:1) соответственно. Исследовались как свободные пленки *por-GaP*, так и слои *por-GaP* на подложке. Толщины пористых слоев составляли от 4 до 40 мкм. Как свидетельствуют изображения поверхностей *por-GaP*, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, размер неоднородностей (пор и нанокристаллов) составлял порядка 0.5 мкм [18, 19] (рис. 2).

2. Методика эксперимента

Измерение спектров пропускания и отражения пленок *por-Si* и многослойных структур на его основе, а также спектров рассеяния слоев *por-GaP* в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) диапазоне от 0.47 до 1.6 мкм осуществлялось с помощью лампы накаливания, монохроматора МДР-12, кремниевого (для длин волн 0.47–1.0 мкм) и германиевого (для 1.0–1.6 мкм) фотодиодов и автоматизированной системы регистрации. Для измерения ИК спектров в области от 1.6 до 8 мкм использовался спектрометр Perkin Elmer Spectrum RX I FT-IR.

Генерация второй и третьей гармоник (ВГ, ТГ) производилась с использованием лазерных систем на кристалле Nd:YAG (1.064 мкм, 35 пс, энергия одного импульса до 3 мДж), на кристалле Cr:форстерита (1.250 мкм, 50 фс, частота повторения импульсов 25 МГц и энергия 6 нДж в импульсе), а также

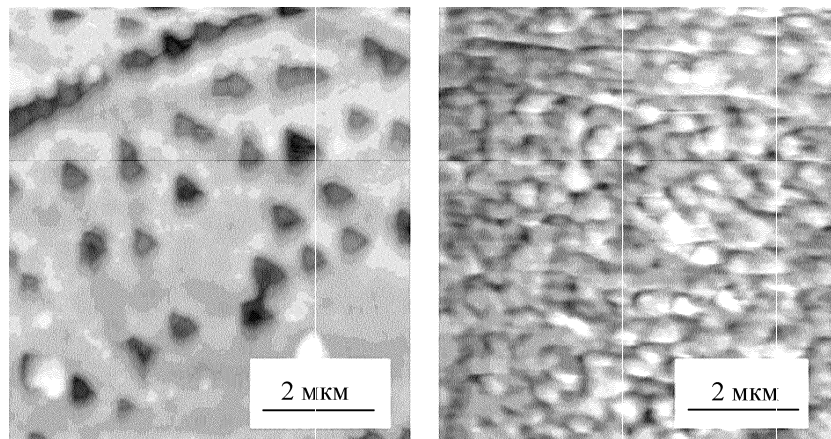


Рис. 2. Изображения поверхностей пор-GaP с ориентациями поверхности (111) (слева) и (110) (справа), полученные методом атомно-силовой микроскопии [18]

параметрического генератора света (ПГС), холостая волна которого плавно перестраивалась в спектральном диапазоне от 1.0 до 2.0 мкм, а длительность импульсов и их энергия составляли 3 нс и 10 мДж соответственно. Использование ПГС позволило варьировать соотношение длины волны и размера нанокристалла, что обеспечило получение информации о влиянии процесса рассеяния света на генерацию ВГ в пор-GaP.

3. Анизотропия формы и ее влияние на процессы генерации гармоник

Двулучепреломление формы в пор-Si

Электрохимическое травление кремния характеризуется преимущественным ростом пор вдоль кристаллографических осей $\langle 100 \rangle$ (рис. 3). Таким образом, симметрия пористого слоя понижается по сравнению с кристаллическим кремнием, возникает так называемое двулучепреломление формы [20]. Как было показано в работах [21–24], слои мезопористого кремния (размеры пор и нанокристаллов порядка 10–30 нм), изготовленные на подложке монокристаллического кремния с низкой симметрией поверхности, обладают свойствами отрицательного одноосного кристалла, у которого величина двулучепреломления $\Delta n = n_o - n_e$, где n_o и n_e — показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн соответственно, достигает 0.24. При этом оптическая ось двулучепреломляющего пор-Si, изготовленного на подложке с ориентацией поверхности (110), лежит в плоскости поверхности и совпадает с кристаллографическим направлением [001].

Величина двулучепреломления существенным образом зависит от пористости. Как следует из рис. 4, увеличение пористости сопровождается уменьшением эффективных показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн и увеличением их разности.

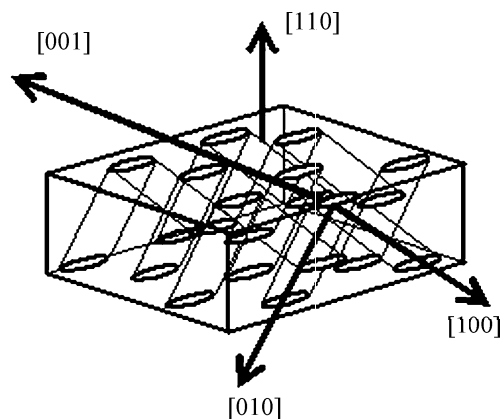


Рис. 3. Схематическое изображение расположения пор в (110) пор-Si

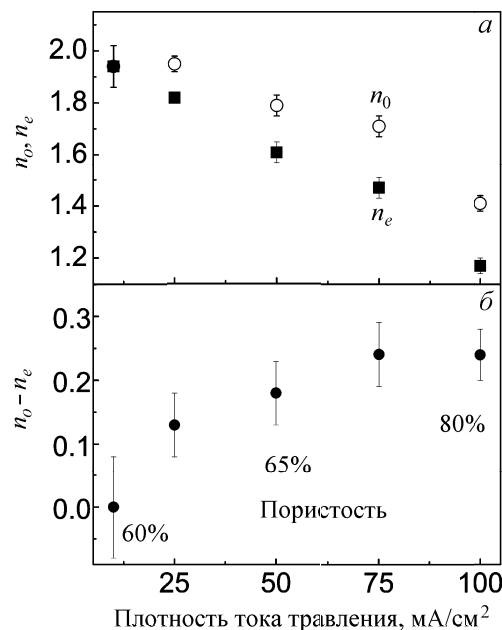


Рис. 4. Зависимость показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн (a) и величины двулучепреломления (b) от плотности тока травления [24]

Моделирование оптической анизотропии в пор-Si

Как уже упоминалось, модель эффективной среды предполагает, что для оптического диапазона всю систему пор и нанокристаллов можно рассматривать как некоторую однородную среду, оптические характеристики которой существенно отличаются от оптических характеристик составляющих ее компонентов. Задачей той или иной модели эффективной среды является дать некое «правило смешивания», по которому, зная состав и факторы объемного заполнения композитной среды, можно определить эффективную диэлектрическую проницаемость последней. Как было показано в работах [5, 25], для пор-Si хорошим приближением является модель Бруггемана [26]. Данную модель можно обобщить на случай несферической формы элементов композитной среды.

Мы считаем, что наблюдаемое в эксперименте двулучепреломление связано с анизотропией формы пор и кремниевых нанокристаллов. Рассмотрим эллипсоиды вращения с диэлектрической проницаемостью ϵ_1 и объемным фактором заполнения $1 - p$ (p — пористость) и поры с ϵ_2 и p . Следуя модели Бруггемана, будем считать, что и те и другие окружены эффективной средой с диэлектрической проницаемостью ϵ_{eff} . Тогда напряженность поля \mathbf{E}_{in} и поляризация \mathbf{P} внутри нанокристалла связаны с внешним полем \mathbf{E}_0 следующим образом:

$$\mathbf{E}_{in} = \mathbf{E}_0 - 4\pi \hat{L} \cdot \mathbf{P} \quad (1)$$

или

$$\mathbf{E}_{in} = \hat{L} \cdot \mathbf{E}_0, \quad (2)$$

где \hat{L} — фактор деполаризации (тензор), зависящий от формы нанокристалла, а \hat{L} — фактор локального поля с декартовыми компонентами

$$\mathcal{L}_i = \frac{1}{1 + \{(\epsilon_1 - \epsilon_{eff,i})/\epsilon_{eff,i}\} L_i}. \quad (3)$$

Аналогичные выражения можно записать и для пор. Используя предположение Бруггемана о том, что среднее поле совпадает с полем, действующим на поры и нанокристаллы, т. е.

$$\mathbf{E}_0 = (1 - p) \hat{L}^{(1)} \cdot \mathbf{E}_0 + p \hat{L}^{(2)} \cdot \mathbf{E}_0, \quad (4)$$

где верхние индексы (1) и (2) указывают на нанокристаллы и поры соответственно, получаем формулу Бруггемана, обобщенную на случай компонент с анизотропией формы [28]:

$$(1 - p) \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{eff} - L(\epsilon_1 - \epsilon_{eff})} + p \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{eff}}{\epsilon_{eff} - L(\epsilon_2 - \epsilon_{eff})} = 0. \quad (5)$$

Здесь опущены индексы декартовых координат.

Для проверки применимости модели эффективной среды к описанию полученных величин показателей преломления весьма полезным представляется

изучение зависимости последних от длины волны. На рис. 5 представлены зависимости величин n_o и n_e от длины волны, определенные из спектров пропускания пленки пор-Si при нормальном падении линейно поляризованного света на поверхность образца. Как видно из сравнения экспериментальных данных и результатов расчетов, обобщенная модель Бруггемана, в которой кремниевые нанокристаллы и поры предполагаются имеющими форму эллипсоидов вращения, оказывается хорошим приближением. Вместе с тем для длинноволновой и коротковолновой области становятся заметны отличия расчетных и определенных в эксперименте показателей преломления. В первом случае это связано с тем, что в вычислениях не учитывалось поглощение на свободных носителях, во втором — с приближением длины волны к размеру нанокристалла и, следовательно, с выходом из области применимости теории эффективной среды. С последним фактом связана и немонотонная зависимость дихроизма от длины волны, обнаруженная в работе [27].

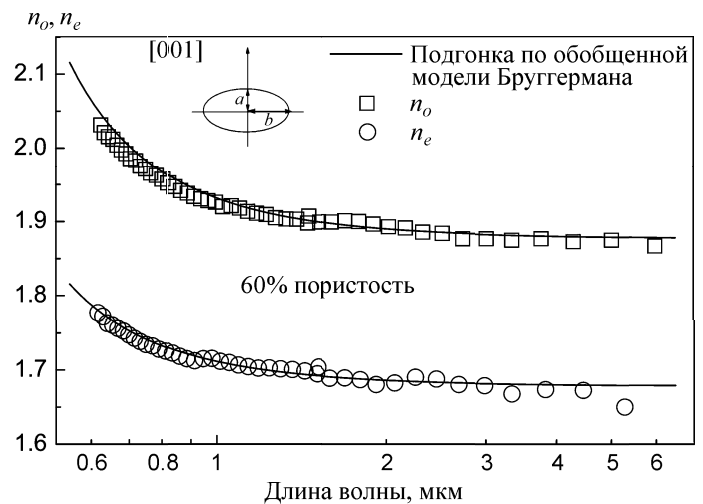


Рис. 5. Дисперсия показателей преломления в (110) пор-Si

Таким образом, пленки пор-Si, обладающие двулучепреломлением, могут с успехом применяться для создания фазовых (полу- и четвертьволновых) пластинок в области прозрачности кремния. Кроме того, пористая микроструктура используемых слоев обуславливает высокую чувствительность величины двулучепреломления к заполнению пор диэлектрическими жидкостями, например в результате конденсации, что позволяет использовать такие двулучепреломляющие слои в качестве основного элемента оптических сенсоров конденсации [29].

Двулучепреломление в окисленном пористом кремнии

При всех неоспоримых преимуществах двулучепреломляющих структур на основе пор-Si следует отметить и серьезное ограничение, накладываемое исходным материалом, а именно непрозрачность таких структур в видимом диапазоне. Этот недостаток

может быть преодолен путем окисления слоев por-Si . Кремниевые нанокристаллы при этом заменяются аморфным оксидом кремния, однако более или менее упорядоченное расположение пор при этом остается. Как следствие, слои окисленного пористого кремния обладают двулучепреломлением. Двулучепреломление хорошо заметно при измерениях в поляризованном свете (рис. 6).

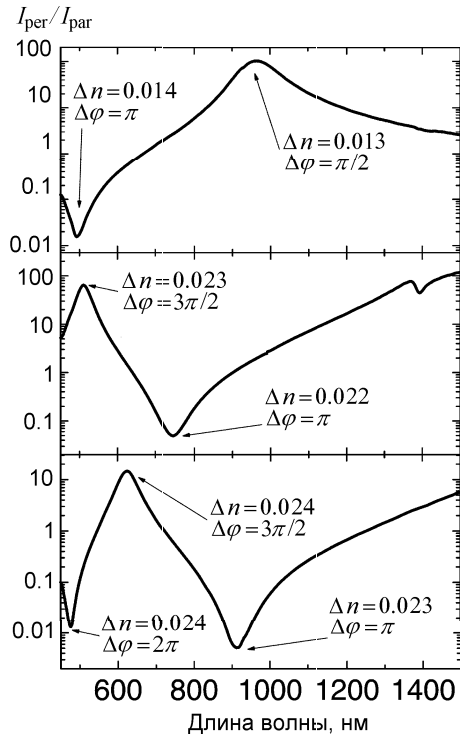


Рис. 6. Двулучепреломление в окисленном por-Si . Отношение интенсивностей излучения, прошедшего через пленку окисленного por-Si , расположенную между параллельными I_{par} и скрещенными I_{per} поляризаторами, в зависимости от длины волны

Окисление приводит к заметному уменьшению как показателей преломления (1.8 для por-Si и 1.3 для окисленного слоя), так и величины двулучепреломления ($\Delta n = 0.024$). Тем не менее упорядочение пор в структуре, образованной аморфным веществом, приводит к появлению двулучепреломления, более чем в два раза превосходящего величину двулучепреломления анизотропного кристалла кварца. Подобные наноструктуры также могут найти свое применение в качестве фазовых пластинок в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах.

Фазовое согласование для процессов генерации гармоник

Вторая гармоника. В нелинейной оптике эффективная генерация гармоник возможна лишь при выполнении условий фазового синхронизма, т. е. в том случае, когда волна нелинейной поляризации, генерируемой в веществе, распространяется с той же фазовой скоростью, что и волна гармоники. Большая величина двулучепреломления в por-Si , сравниваемая с дисперсией этого материала, позволяет реализовать

условия фазового синхронизма для процессов генерации ВГ и ТГ. Фазового согласования волн гармоники и нелинейной поляризации возможно добиться, изменяя эффективный показатель преломления для необыкновенной волны. Это осуществляется при варьировании угла падения излучения на пленку, заполнении пор диэлектрическими жидкостями или изменении длины волны излучения накачки.

Двулучепреломление использованной нами пленки por-Si оказалось слишком большим, чтобы достичь фазового синхронизма. Однако заполнение пор диэлектрическими жидкостями, например глицерином, позволило уменьшить величину двулучепреломления и на два порядка увеличить эффективность генерации ВГ. Рис. 7, а представляет зависимость интенсивности сигнала ВГ от угла падения излучения на образец. Видно, что для пор, заполненных глицерином, максимум сигнала достигается при угле падения около 30° . Интенсивность ВГ при этом возрастает на два порядка по сравнению с интенсивностью ВГ в por-Si с порами, заполненными воздухом. Расчет показывает [15], что для этого угла реализуются условия фазового синхронизма. Отметим также существенное изменение вида поляризационной зависимости сигнала ВГ (рис. 7, б).

Третья гармоника. Величина двулучепреломления оказывается достаточной и для того, чтобы добиться синхронной генерации ТГ [30]. На рис. 8, а представлена зависимость интенсивности ТГ в геометрии $o-o-e$ (см. врезку к рис. 8, а) от длины волны накачки. Хорошо заметен максимум на длине волны 1.635 мкм, который объясняется достижением фазового согласования. Также были получены спектральные зависимости интенсивности ТГ и в других геометриях; заметные сигналы ТГ были обнаружены также в тех случаях, когда как ТГ, так и волна накачки были поляризованы вдоль направлений поляризаций обыкновенной или необыкновенной волн ($o-o-o$ и $e-e-e$ геометрии); в то же время для иных геометрий ($o-o-e$, $o-e-e$) сигнал ТГ не превосходил уровня шумов эксперимента. Как видно из рис. 8, а, зависимости для $o-o-o$ и $e-e-e$ геометрии не обладают выраженными экстремумами. Последний результат вполне очевиден, поскольку материальная дисперсия показателей преломления препятствует фазовому согласованию процесса генерации ТГ для указанных геометрий. Увеличение сигнала ТГ с ростом длины волны для всех геометрий, представленных на рис. 8, а, объясняется уменьшением поглощения на частоте третьей гармоники.

Ориентационные зависимости сигнала третьей гармоники при синхронизме и вдали от него представлены на рис. 8, б. Вид ориентационных зависимостей существенно различается: для случая синхронизма зависимость интенсивности ТГ I_3 от угла вращения образца ψ (см. врезку к рис. 8, б) определяется прежде всего синхронным процессом

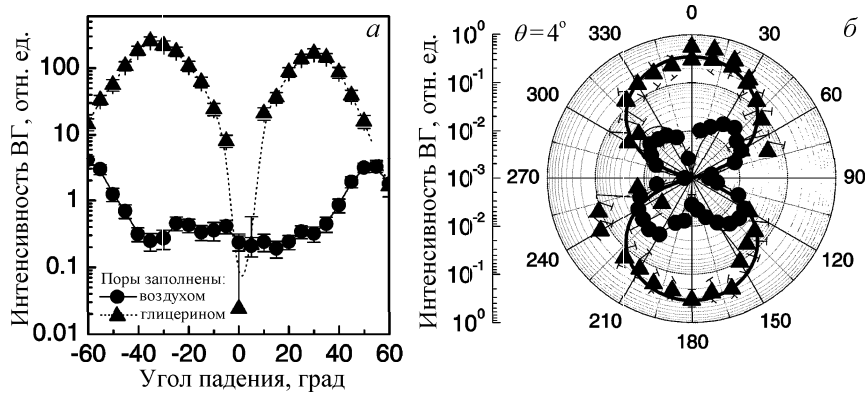


Рис. 7. Генерация ВГ в пленках пор- Si с порами, заполненными воздухом и глицерином: (а) угловая зависимость, (б) поляризационная зависимость [14]

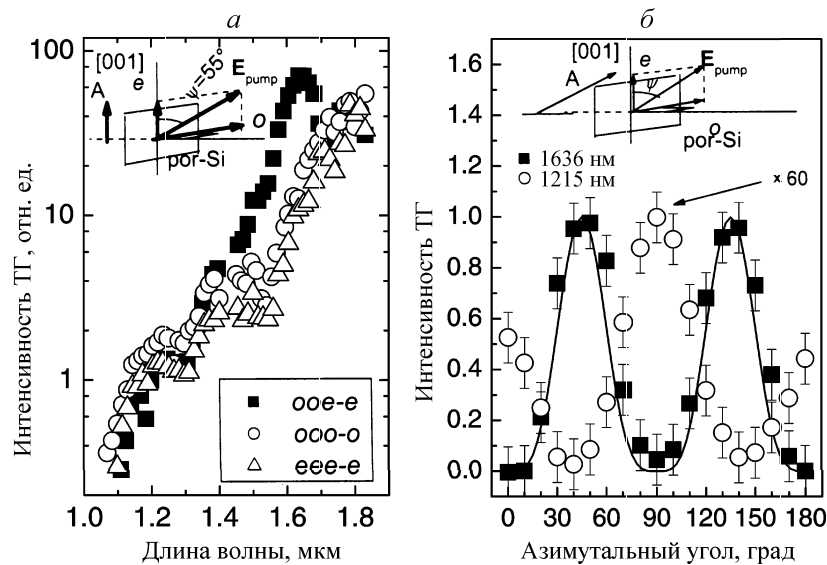


Рис. 8. Генерация ТГ в двулучепреломляющей пленке пор- Si : (а) зависимость интенсивности ТГ от длины волны накачки для различных геометрий: $ooe-e$ (квадратики), $ooo-o$ (кружки) и $eee-e$ (треугольники). На вставке изображена схема расположения образца в эксперименте по генерации ТГ в $ooe-e$ геометрии, буквой А обозначена призма Глана, использовавшаяся в качестве анализатора; (б) ориентационные зависимости для длин волн накачки 1.635 (квадратики) и 1.215 мкм (кружки). Ноль по оси координат на данных графиках соответствует ориентации оси [001] по направлению поляризации накачки. Сплошная линия соответствует случаю фазового синхронизма. На вставке изображена схема расположения образца в эксперименте по измерению ориентационных зависимостей, буквой А обозначена призма Глана, пропускавшая излучение ТГ по направлению поляризации накачки [30]

генерации ТГ:

$$I_3 \propto (\sin^2 \psi \cos^2 \psi)^2 \propto \sin^4 2\psi, \quad (6)$$

тогда как вдали от синхронизма в зависимости $I_3(\psi)$ основную роль играют $ooo-o$ и $eee-e$ взаимодействия, для которых в среде с нормальной дисперсией невозможно фазовое согласование.

Модификация тензора кубической нелинейной восприимчивости

Подобно тому как анизотропия локального поля меняет линейные свойства наноструктурированного кремния, можно ожидать и изменения свойств симметрии тензора кубической нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$. Как известно [31], кристаллический кремний принадлежит к группе симметрии $m\bar{3}m$ и обладает двумя независимыми элементами

тензора кубической нелинейной восприимчивости: $\chi_{1111}^{(3)} = \chi_{2222}^{(3)} = \chi_{3333}^{(3)}$ и $\chi_{1212}^{(3)} = \chi_{1122}^{(3)} = \chi_{1221}^{(3)}$. В приближении эффективной среды, учитывая роль локального поля, получаем

$$\chi_{ijkl}^{(3), \text{eff}} = (1-p) \mathcal{L}_i(3\omega) \mathcal{L}_j(\omega) \mathcal{L}_k(\omega) \mathcal{L}_l(\omega) \chi_{ijkl}^{(3), c-Si}. \quad (7)$$

Таким образом, для пор- Si независимыми окажутся 5 элементов тензора $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$: $\chi_{1111}^{(3)}$, $\chi_{1122}^{(3)}$, $\chi_{1133}^{(3)}$, $\chi_{3311}^{(3)}$ и $\chi_{3333}^{(3)}$. При этом

$$\chi_{3333}^{(3)} < \chi_{1111}^{(3)} \quad (8)$$

(индекс 3 соответствует оптической оси двулучепреломляющего пор- Si).

Ориентационные зависимости сигнала ТГ (рис. 8, б), полученные вдали от фазового син-

хронизма, позволяют найти соотношение r между элементами тензора $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$:

$$r = \frac{\chi_{1111}^{(3)} + 3\chi_{1122}^{(3)}}{\chi_{3333}^{(3)}} = 2 \left(\frac{I_3(\psi = \pi/2)}{I_3(\psi = 0)} \right)^{1/2} \left| \frac{3k_1^o - k_3^o}{3k_1^e - k_3^e} \right|, \quad (9)$$

где $k_{1,3}^{o,e}$ — волновые векторы для обыкновенной и необыкновенной волн на основной частоте и частоте ТГ. Для исследуемого нами двулучепреломляющего *por-Si* величина r достигает 3.3 ± 0.2 , тогда как для кристаллического кремния аналогичная величина составляет 2.35 ± 0.15 . Полученное различие отношений элементов тензора $\chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega, \omega)$ обусловлено неравенством (8). Результаты измерений и расчетов сведены в таблицу. Как видно, с ростом пористости и величины двулучепреломления возрастает и анизотропия нелинейной восприимчивости (соотношение r). Наблюдается качественное согласие результатов эксперимента и расчета. Однако, их количественное различие связано как с несовершенством модели (не учитывается распределение пор и нанокристаллов по форме), так и с ограничениями на применение модели эффективной среды к мезопористому кремнию, у которого размер нанокристаллов и пор приближается к длине волны в материале.

Увеличение эффективности генерации ТГ в мезопористом кремнии

Модель эффективной среды предсказывает для данной композитной среды уменьшение нелинейно-оптического отклика [2]. Вместе с тем наши эксперименты продемонстрировали рост более чем на порядок интенсивности ТГ в мезопористом кремнии по сравнению с кристаллическим материалом. Отметим, что для микропористого кремния той же пористости, у которого размеры нанокристаллов составляют 1–2 нм, эффективность генерации ТГ оказалась, напротив, ниже, чем в кристаллическом кремнии [16]. Последний факт хорошо согласуется с предсказаниями модели эффективной среды. Таким образом, можно утверждать, что размер нанокристаллов в *por-Si* оказывается решающим фактором, ограничивающим применимость указанной модели. И хотя для мезопористого кремния размеры нанокристаллов (десятки нанометров) все еще меньше, чем длина волны ТГ в материале (~ 200 нм), статическое приближение становится неправомерным и

необходим учет эффектов взаимодействия и локализации световых волн.

4. Генерация второй гармоники в многослойных структурах на основе пористого кремния

Характерные спектры отражения многослойных периодических структур приведены на рис. 9. Хорошо заметны области с высоким коэффициентом отражения — фотонные запрещенные зоны, которые расположены в видимом и инфракрасном диапазонах. В зависимости от периода структуры может меняться эффективность процесса генерации ВГ в таких одномерных фотонных кристаллах.

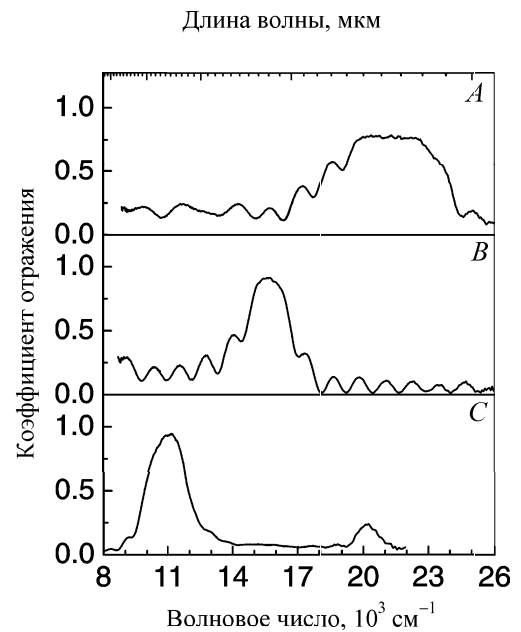


Рис. 9. Спектры отражения многослойных структур на основе пористого кремния с различным периодом [13]

Как видно из рис. 10, эффективность генерации ВГ существенным образом зависит от угла падения излучения на структуру, причем наибольший сигнал достигается для структуры А 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.

Используя двулучепреломляющие слои *por-Si*, мы можем сформировать одномерный фотонный кристалл, у которого положения фотонных запрещенных

Режимы травления, пористости, показатели преломления и соотношение r

Образец	Плотность тока травления	Пористость	n_o	n_e	L_{\perp}	r (эксперимент)	r (расчет)
c-Si	—	—	3.453	3.453	0.333	2.35 ± 0.15	—
por-Si	50 мА/см ²	0.64	1.766	1.668	0.313	3.0 ± 0.2	5.2
por-Si	100 мА/см ²	0.71	1.588	1.449	0.295	3.3 ± 0.2	10.9

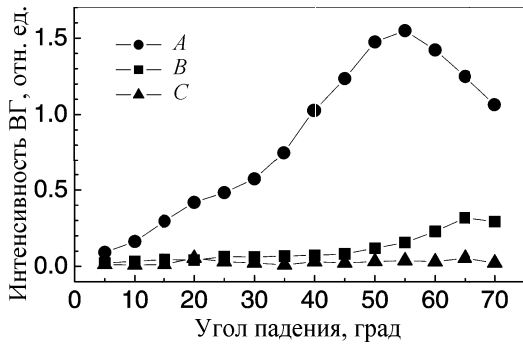


Рис. 10. Зависимость интенсивности ВГ от угла падения излучения на образец для многослойных структур с разными периодами [14]

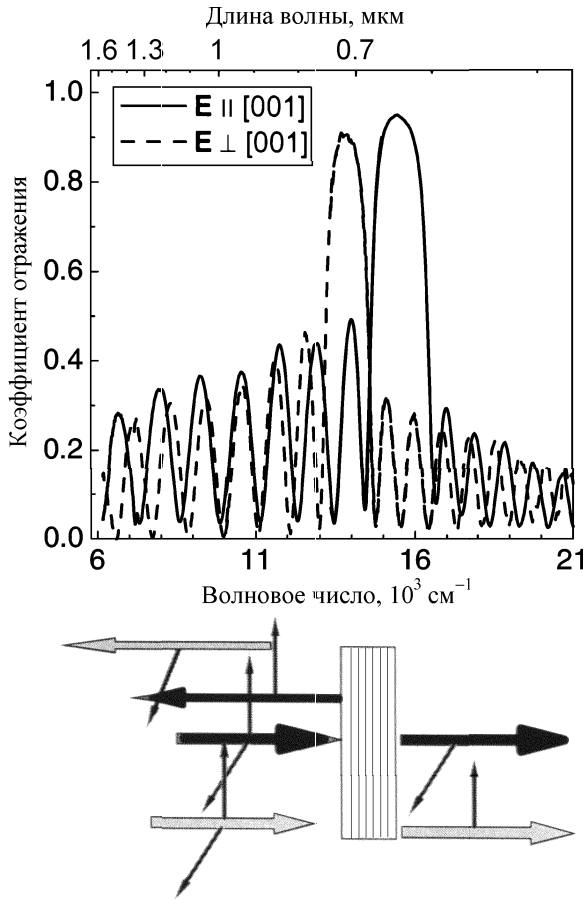


Рис. 11. Спектры отражения многослойной структуры на основе анизотропного пористого кремния и иллюстрация возможного применения таких многослойных структур для разделения излучения по длине волны и поляризации [15]

зон зависят от поляризации (рис. 11). Подобные многослойные структуры могут быть полезны для создания дихроичных зеркал и фильтров.

5. Увеличение эффективности генерации гармоник при рассеянии за счет эффектов локализации света

С явлением локализации света в рассеивающих средах может быть связан другой подход в увеличении эффективности нелинейно-оптических процессов. Он проявляется и в *rog-Si* (см. п. 3), однако, наиболее ярко был реализован для случая *rog-GaP*.

Этот материал обладает более широкой запрещенной зоной, что делает возможным его использование в видимом диапазоне (длина волны больше 0.55 мкм), а также является нецентросимметричной средой с высокой дипольной квадратичной восприимчивостью, которая на два порядка превышает эту же величину для большинства кристаллов, применяемых для удвоения частоты. Размеры неоднородностей (пор и нанокристаллов) *rog-GaP* составляли около 0.5 мкм, т. е. приближались к длине волны ВГ. Образцы обладали заметным рассеянием. Измерения спектра рассеяния указывают на его нерэлеевский характер, обнаруженная зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны характерна для рассеяния Ми.

Результаты измерений ориентационных зависимостей ВГ представлены на рис. 12. Для кристаллического GaP (*c-GaP*) указанные зависимости имеют ярко выраженный характер. Однако для *rog-GaP* ориентационная зависимость является изотропной: интенсивность ВГ не зависит от взаимной ориентации поляризатора и образца. По сравнению с *c-GaP* ВГ увеличивается на порядок для *rog-GaP*, изготовленного на поверхности (110) (рис. 12, а), и почти на два порядка для *rog-GaP*, изготовленного на поверхности (111) (рис. 12, б).

Полученные результаты указывают на принципиальную роль рассеяния в процессе генерации ВГ в *rog-GaP*. Именно рассеянием может быть объяснена деполяризация сигнала ВГ. Увеличение же эффективности генерации ВГ становится возможным благодаря эффектам локализации света [32], сопровождающим рассеяние. На возможность возникновения таких эффектов указывает нерэлеевский характер рассеяния. Соотношение

$$kl = 2\pi nl/\lambda \sim 1, \quad (10)$$

где k — величина волнового вектора в среде, n — эффективный показатель преломления среды, l — длина свободного пробега фотонов, λ — длина волны, является критерием андерсоновской локализации света в разупорядоченных средах, которая характеризуется существенным замедлением распространения света. Величины длин свободного пробега фотона, приведенные в работе [32], позволяют сделать оценку kl : $5 < kl < 20$. Для понимания же роли этих эффектов в генерации ВГ представляется полезным получить зависимость эффективности генерации ВГ в *rog-GaP* от длины волны.

На рис. 13 представлены интенсивности ВГ, генерируемой в *rog-GaP* и *c-GaP*, в зависимости от длины волны накачки. Как видно, для длин волн накачки, превышающих 1.5 мкм, сигнал ВГ от кристаллического образца выше, чем сигнал ВГ от *rog-GaP*. Данный результат качественно согласуется с предсказаниями модели эффективной среды. Однако при длинах волн накачки меньше 1.5 мкм интенсивность ВГ от *rog-GaP* превосходит интенсивность ВГ от

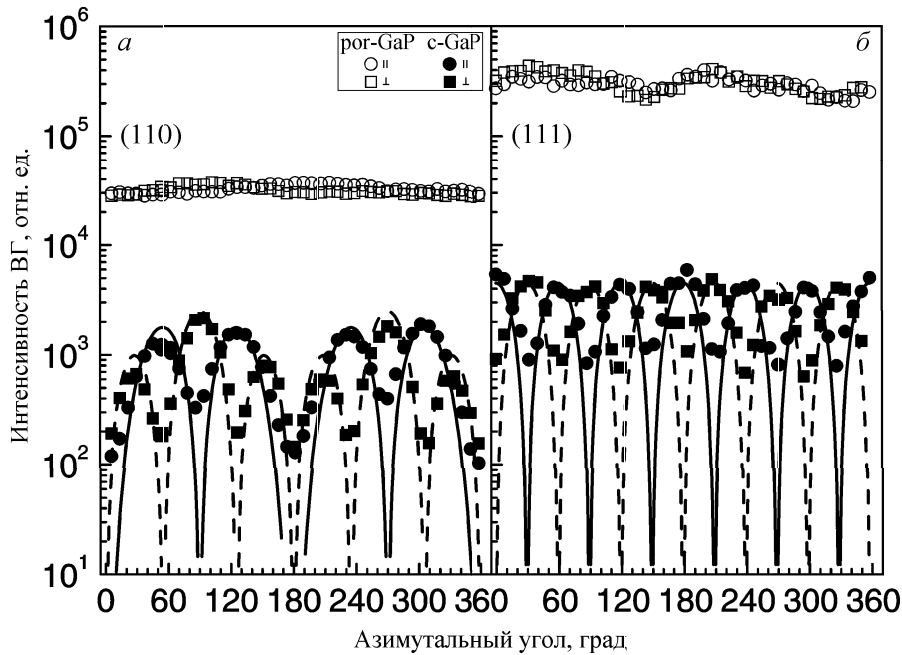


Рис. 12. Ориентационные зависимости сигнала ВГ для пор-GaP и с-GaP с ориентациями поверхности (110) (а) и (111) (б). ВГ поляризована параллельно (кружки) и перпендикулярно (квадратики) поляризации накачки [18]

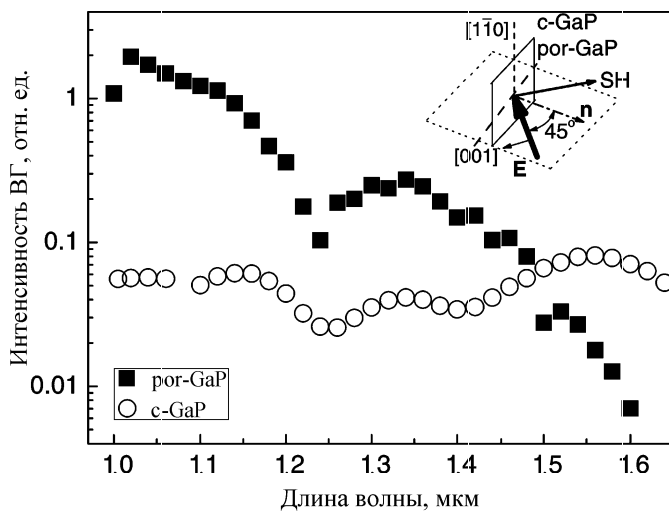


Рис. 13. Зависимость интенсивности ВГ, генерируемой при рассеянии в пористом и кристаллическом фосфиде галлия, от длины волны. На врезке показана схема эксперимента [19]

с-GaP. С уменьшением длины волны накачки интенсивность ВГ для с-GaP практически не меняется, тогда как для пор-GaP интенсивность ВГ возрастает, превосходя интенсивность ВГ для с-GaP в 35 раз на длине волны 1.02 мкм. Данный результат обусловлен падением длины свободного пробега с уменьшением длин волн накачки и ВГ и указывает на роль эффектов локализации света при генерации ВГ в пор-GaP.

Подобно фотонно-кристаллическим структурам, в пор-GaP рост эффективности генерации ВГ обусловлен двумя взаимосвязанными факторами: локальным увеличением поля в результате конструктивной интерференции рассеянных волн и увеличением длины взаимодействия волн накачки и нелинейной поляризации ввиду частичной компенсации фазовой

расстройки при распространении света в разнородной структуре.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе исследованы некоторые пути использования пористых полупроводников для создания на их основе разнообразных устройств для фотоники и нелинейной оптики. Изучены способы увеличения эффективности генерации второй и третьей оптических гармоник в наноструктурированных полупроводниках. Одним из способов повысить эффективность данных процессов является создание с помощью наноструктурирования структур с искусственной анизотропией, в которых возможно реализовать синхронный процесс генерации гармоник. Вторым же способ состоит в использовании эффектов локализации света, приводящих к увеличению времени жизни фотона в наноструктуре и локальному увеличению полей. Оба эти способа сочетаются в многослойных структурах — фотонных кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 02-02-17259, 02-02-17098, 03-02-16929 и 04-02-08083), CRDF (гранты RE2-2369 и RP2-2558) и программами Федерального агентства по науке РФ. Работа выполнена в Центре коллективного пользования МГУ им. М. В. Ломоносова.

Авторы выражают свою искреннюю признательность всем коллегам, работавшим вместе с ними при выполнении данных исследований: А. И. Ефимовой, А. Б. Федотову, Д. А. Сидорову-Бирюкову, В. М. Гордиенко, С. О. Конорову, В. А. Мельникову, С. В. Заботнову, Е. Ю. Крутковой, К. П. Бестемьянову, А. А. Подшивалову (МГУ им. М. В. Ломоносова).

ва), А. Ф. Константиновой, К. Б. Имангазиевой (ИК им. А. В. Шубникова РАН), Е. М. Степович (ФИ им. П. Н. Лебедева РАН), А. А. Иванову, Д. А. Иванову (ЦФ РАН), С. А. Гаврилову (МИЭТ), Э. Гроссу, Д. Ковалеву, Н. Кюнцнеру, Й. Динеру, Ф. Коху (ТУ Мюнхена), В. В. Яковлеву, Г. И. Петрову (Университет штата Висконсин, Милуоки), Л. П. Кузнецовой (Корнеллский университет), Дж. Хаусу (Университет Дейтона).

Литература

- Optics of Nanostructured Materials / V.A. Markel, T.F. George (Eds.). New York, 2001.
- Optical Properties of Nanostructured Random Media // Topics in Applied Physics. **82** / V.M. Shalaev (Ed.). Heidelberg, 2002.
- Cullis A.G., Canham L.T., Calcott P.H.J. // J. Appl. Phys. 1997. **82**, N 3. P. 909.
- Bisi O., Ossicini S., Pavese L. // Surf. Sci. Rep. 2000. **38**. P. 1.
- Theiss W. // Surf. Sci. Rep. 1997. **29**. P. 91.
- Schuurmans F.J.P., Vanmaekelbergh D., van de Lagemaat J., Legendijk A. // Science. 1999. **284**. P. 141.
- Sakoda K. Optical Properties of Photonic Crystals. Heidelberg, 2001.
- Tjerkstra R.W., Gómez Rivas J., Vanmaekelbergh D., Kelly J.J. // Electrochemical and Solid-State Letters. 2002. **5**, N 5. P. G32.
- Ricard D., Roussignol Ph., Flytzanis C. // Opt. Lett. 1985. **10**, N 10. P. 511
- Maki J.J., Malcuit M.S., Sipe J.E., Boyd R.W. // Phys. Rev. Lett. 1991. **67**, N 8. P. 972.
- Stroud D. // Phys. Rev. B. 1996. **54**, N 5. P. 3295.
- Fisher G.L., Boyd R.W., Gehr R.J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. **74**, N 10. P. 1871.
- Головань Л.А., Желтиков А.М., Кашкаров П.К. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1999. **69**, № 4. С. 274.
- Golovan L.A., Timoshenko V.Yu., Fedotov A.B. et al. // Appl. Phys. B. 2001. **73**, N 1. P. 31.
- Kashkarov P.K., Golovan L.A., Fedotov A.B. et al. // J. Opt. Soc. Am. B. 2002. **19**, N 9. P. 2273.
- Golovan L.A., Kuznetsova L.P., Fedotov A.B. et al. // Appl. Phys. B. 2003. **76**, N 4. P. 429.
- Tiginyanu I.M., Kravetsky I.V., Monecke J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. **77**, N 15. P. 2415
- Головань Л.А., Мельников В.А., Коноров С.О. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2003. **78**, № 3–4. С. 229
- Mel'nikov V.A., Golovan L.A., Konorov S.O. et al. // Appl. Phys. B. 2004. **79**, N 2. P. 225.
- Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М., 1971.
- Сарбей О.Г., Фролова Е.К., Федорович Р.Д., Данько Д.Б. // ФТТ. 2000. **42**, № 7. С. 1205.
- Kovalev D., Polisski G., Diener J. et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. **78**, N 7. P. 916.
- Künzner N., Kovalev D., Diener J. et al. // Opt. Lett. 2001. **26**, N 16. P. 1265.
- Кузнецова Л.П., Ефимова А.И., Осминкина Л.А. и др. // ФТТ. 2002. **44**, № 5. С. 780.
- Kovalev D., Heckler H., Polisski G., Koch. F. // Phys. Stat. Sol. B. 1999. **215**. P. 817.
- Bruggeman D.A.G. // Ann. Phys. 1935. **24**. P. 636
- Головань Л.А., Константинова А.Ф., Имангазиева К.Б. и др. // Кристаллография. 2004. **49**, № 1. С. 174.
- Spanier J. E., Herman I. P. // Phys. Rev. B. 2000. **61**, N 15. P. 10437.
- Gross E., Kovalev D., Künzner N. et al. // J. Appl. Phys. 2001. **90**, N 7. P. 3529.
- Заботнов С.В., Коноров С.О., Головань Л.А. и др. // ЖЭТФ. 2004. **99**, № 1. С. 36.
- Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М., 1979.
- Legendijk A., Gómez Rivas J., Imhof A. et al. // Photonic Crystals and Light Localization in the 21st century / C.M. Soukoulis (Ed.). Dordrecht, 2001. P. 447.

Поступила в редакцию
15.11.04