

## ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

## Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем

Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров

*В обзоре рассмотрены оптические свойства нанокомпозитов полупроводник – диэлектрик и диэлектрик – диэлектрик, в том числе пористые кремний, фосфид галлия, оксид алюминия и структуры на их основе. Основное внимание уделено явлению двулучепреломления формы, которое обусловлено анизотропией пор в исследуемых материалах. Обсуждается применимость модели эффективной среды для описания оптических свойств нанокомпозитов. Проанализированы эффекты локализации света, обусловленные рассеянием света в данных неоднородных средах.*

PACS numbers: 42.25.Lc, 42.25.Hz, **42.65. – k**, 78.55.Mb

### Содержание

1. Введение (619).
  2. Модели эффективной среды (620).
    - 2.1. Модели изотропной эффективной среды. 2.2. Учет анизотропии формы в моделях эффективной среды.
  3. Формирование нанокомпозитных сред (622).
    - 3.1. Электрохимические методы. 3.2. Фотонно-кристаллические структуры.
  4. Двулучепреломление в наноструктурированных полупроводниках и диэлектриках (625).
    - 4.1. Методика измерений. 4.2. Пористый кремний. 4.3. Окисленный пористый кремний. 4.4. Пористый фосфид галлия. 4.5. Пористый оксид алюминия.
  5. Фотонные кристаллы на основе пористых полупроводников (631).
    - 5.1. Одномерные фотонно-кристаллические структуры на основе пористого кремния и окисленного пористого кремния. 5.2. Дву- и трехмерные фотонно-кристаллические структуры.
  6. Неупорядоченные оптически неоднородные системы на основе пористых полупроводников (634).
    - 6.1. Эффекты локализации света при его рассеянии. 6.2. Рассеяние света в пористом фосфиде галлия.
  7. Заключение (636).
- Список литературы (637).

### 1. Введение

Исследование свойств нанокомпозитных сред представляет собой важную задачу, встающую перед совре-

менной физикой твердого тела. Свойства таких сред могут значительно отличаться от свойств как объемных материалов, так и отдельных наночастиц, формирующих композит. Таким образом, нанокомпозитные среды являются той базой, на которой создаются новые материалы с заданными структурными, электронными и оптическими свойствами, которые определяются размером, формой и упорядоченностью составляющих их наночастиц, а также факторами заполнения наночастицами.

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

1) квантоворазмерные эффекты для нанобъектов, размеры которых сопоставимы с длиной волны де Бройля электрона;

2) поверхностные эффекты, связанные с появлением новых электронных и фононных состояний поверхности, площадь которой заметно (иногда на несколько порядков) увеличивается после образования пор;

3) локальные поля в нанокомпозитной среде, которые определяются размерами, формой и упорядоченностью нанобъектов.

Простота методики получения и возможность управлять свойствами пористых полупроводников, меняя режим формирования, делают их весьма удобными объектами для изучения физических явлений в наноструктурах и создания новых фотонных сред. К числу важных свойств пористых полупроводников относятся меньшие, чем в объемных материалах, показатель преломления и диэлектрическая проницаемость, что может оказаться полезным как для создания различных оптиче-

Л.А. Головань, В.Ю. Тимошенко, П.К. Кашкаров.  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
физический факультет,  
119992 Москва, Воробьевы горы, Российская Федерация  
Тел. (495) 939-46-57. Факс (495) 939-19-44  
E-mail: leo@vega.phys.msu.ru

Статья поступила 18 октября 2006 г.

ских покрытий, так и для решения задачи формирования сред с низкой диэлектрической проницаемостью (low- $k$  dielectrics), весьма актуальной в свете уменьшения размеров компонентов в компьютерной индустрии [1]. Очень важны для практических применений и весьма развитая поверхность пористых сред, и возможность их заполнения различными газами и диэлектрическими жидкостями, что позволяет использовать такие среды в качестве сенсоров.

Особого внимания заслуживают такие нанокомпозитные среды, в которых нанообъекты расположены более или менее упорядоченно и/или характеризуются анизотропной формой. Последний фактор является основной причиной возникновения оптической анизотропии и, в частности, двулучепреломления формы в рассматриваемых средах [2].

Большие успехи в исследовании наноструктур пористых сред достигнуты, например, для пористого кремния (ПК), который представляет собой набор кремниевых нанокристаллов, разделенных пора́ми [3–5]. В том случае, когда характерные размеры пор и нанокристаллов много меньше длины волны излучения, 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) [6]. Выбирая параметры обработки, возможно в широких пределах управлять структурными (пористость, размер и форма пор и нанокристаллов) свойствами пористых полупроводников и, как следствие, их оптическими параметрами (показателем преломления, величинами двулучепреломления и дихроизма), а также толщиной формируемых пористых слоев, чтобы создать желаемые оптические среды и устройства, включая фотонные кристаллы.

Весьма важным представляется также исследование процессов распространения света в неоднородной среде, примером которой могут явиться многие нанокомпозитные среды, например пористый фосфид галлия [7]. Данные эффекты чрезвычайно важны как для разработки принципов создания лазеров на основе неоднородной среды (random lasers) [8], так и для увеличения эффективности нелинейно-оптических процессов (см., например, [9–11]).

В настоящей работе приведен обзор результатов исследований линейных оптических свойств наноструктурированных полупроводников и диэлектриков, в частности, проявления в них анизотропии и эффектов локализации света.

## 2. Модели эффективной среды

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

Как правило, в модели эффективной среды для оптических задач пользуются электростатическим при-

ближением, условием которого является малость как размера наночастиц, так и расстояния между ними по сравнению с длиной оптической волны в среде [6]. В противном случае неизбежно встает задача учета рассеяния на составляющих нанокомпозитную среду частицах и интерференции рассеянных волн.

В рамках модели эффективной среды мы в принципе можем, зная оптические параметры каждого из компонентов композитной среды, а также их концентрацию и геометрическую форму, определить эффективные параметры всей среды как целого. Для этого надо связать электрическую индукцию  $\langle \mathbf{D} \rangle$ , усредненную по объему  $V$ , размеры которого намного превышают размеры неоднородностей диэлектрической проницаемости,

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

и величину напряженности внешнего электрического поля  $\mathbf{E}_0$ . Здесь  $\mathbf{D}(\mathbf{r})$ ,  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  и  $\varepsilon(\mathbf{r})$  — локальные (в точке с радиусом-вектором  $\mathbf{r}$ ) значения электрической индукции, напряженности электрического поля и диэлектрической проницаемости. Эта связь и определяет эффективную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_{\text{eff}}$  композитной среды:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \varepsilon_{\text{eff}} \mathbf{E}_0. \quad (2)$$

Локальное поле  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  зависит от формы частицы. В самом общем случае интегрирование в формуле (1) встречает значительные трудности. Точное определение  $\varepsilon_{\text{eff}}$  возможно в нескольких исключительных случаях, например в случае ламинарной структуры, состоящей из чередующихся параллельных слоев диэлектриков с проницаемостями  $\varepsilon_1, \varepsilon_2$  [2, 12]. Для остальных задач приходится рассматривать различные приближения, принимая во внимание локальные поля, которые определяются из решения задач электростатики. Одними из самых старых, но, тем не менее, наиболее широко применяемых моделей эффективной среды являются модели Максвелла-Гарнета [13] и Бруггемана [14], что обусловлено прежде всего их физической наглядностью.

### 2.1. Модели изотропной эффективной среды

**Локальное поле в шаре.** Модели изотропной эффективной среды Максвелла-Гарнета и Бруггемана базируются на решении задачи электростатики о локальном поле в шаре. Рассмотрим шар с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ , который окружен диэлектрической средой с проницаемостью  $\varepsilon_2$ . Локальное поле  $\mathbf{E}_1$  внутри шара складывается из внешнего поля  $\mathbf{E}_0$  и поля поляризованной сферы (поля Лоренца)  $\mathbf{E}_d = -(4\pi/3)\mathbf{P}$ , направление которого зависит от соотношения величин  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  [2]:

$$\mathbf{E}_1 = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_d = \mathbf{E}_0 - \frac{4\pi}{3} \mathbf{P} = \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \mathbf{E}_0, \quad (3)$$

где

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

— вектор поляризации среды в шаре, а  $\chi_0$  — величина поляризуемости сферы.

**Модель Максвелла-Гарнета.** Теперь рассмотрим объем  $V$ , образованный средой с проницаемостью  $\varepsilon_2$  с

редкими сферическими включениями с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$ . Поляризация данного объема складывается из поляризаций каждого из сферических включений:

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

где  $V_i$  — объем  $i$ -й частицы, а  $f_1 = (1/V) \sum_i V_i$  — объемный фактор заполнения. Данный объем будет характеризоваться эффективной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{\text{eff}}$ . Если этот объем имеет форму шара и окружен средой с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_2$ , то поляризуемость такого объема в соответствии с (3) будет равна

$$\chi = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_2}. \quad (5)$$

Из (4) и (5) следует формула Максвелла-Гарнета [13, 15]:

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_2}{\varepsilon_{\text{eff}} + 2\varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}. \quad (6)$$

Как видно, компоненты композитной среды неравноправны. Принято считать, что модель Максвелла-Гарнета справедлива, когда один материал представляет собой матрицу, а другой образует в ней изолированные включения, причем объемная доля последних невелика (так называемые матричные среды) [16].

**Модель Бруггемана.** В том случае, когда в композитной среде нельзя выделить матрицу и включения (так называемая статистическая среда [17]), часто пользуются моделью, предложенной Д.А.Г. Бруггеманом [14]. Рассмотрим среду, образованную шарами из двух материалов. В данной модели считается, что каждая частица помещена не в среду матрицы, а в некоторую эффективную среду с эффективной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , отличающейся от диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  каждого из компонентов. Кроме того, делается предположение о том, что на каждый шар действует поле, которое является усредненным по всему объему. Таким образом, среднее поле  $\langle \mathbf{E} \rangle$  определяется полями  $\mathbf{E}_1$  и  $\mathbf{E}_2$ , существующими в шарах с  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  соответственно:  $\langle \mathbf{E} \rangle = f_1 \mathbf{E}_1 + f_2 \mathbf{E}_2$ , где  $f_1$  и  $f_2$  — соответствующие факторы заполнения ( $f_1 + f_2 = 1$ ). Учитывая связь  $\langle \mathbf{E} \rangle$ ,  $\mathbf{E}_1$  и  $\mathbf{E}_2$ , которая дается формулой (3), получаем

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_1} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{2\varepsilon_{\text{eff}} + \varepsilon_2} = 0. \quad (7)$$

В данном случае два компонента, формирующие нанокompозитную среду, равноправны. Условием применимости данной модели часто считается следующее ограничение на факторы заполнения, обусловленное требованием контакта между нанокластерами (перколяционные пределы):

$$\frac{1}{3} < f < \frac{2}{3}. \quad (8)$$

Помимо указанных двух моделей широкое применение находит модель Ландау–Лифшица–Луйенги [18,

19], для которой

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{1/3} = \langle \varepsilon^{1/3} \rangle, \quad (9)$$

а также весьма продуктивное аналитическое представление Бергмана [20, 21]

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_1 \left( 1 - (1-p) \int_0^1 \frac{g(x, p)}{\varepsilon_1/(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) - x} dx \right), \quad (10)$$

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

Использование этих, а также других моделей эффективной среды для анализа оптических свойств нанокompозитов широко обсуждается в литературе (см. [16, 17]). В частности, в работах [4, 5, 22–28] детально анализировались оптические свойства пористого кремния на основе моделей эффективной среды. Было показано, что для мезопористого (т.е. образованного порами и нанокристаллами размером от единиц до сотни нанометров) кремния умеренной пористости хорошие результаты дает применение модели Бруггемана [5, 24, 25]. В то же время для микропористого кремния, размеры нанокристаллов в котором составляют единицы нанометров, применение этой модели требует учета квантово-размерного эффекта [24].

## 2.2. Учет анизотропии формы в моделях эффективной среды

**Ламинарная структура.** Ламинарная структура, т.е. структура, образованная чередующимися слоями с разными показателями преломления, оказывается простейшим случаем анизотропной композитной среды. Если электрическое поле направлено перпендикулярно направлению стратификации структуры, то тогда

$$\varepsilon_{\text{eff}} = f_1 \varepsilon_1 + f_2 \varepsilon_2, \quad (11)$$

где  $f_1$  и  $f_2$  — факторы заполнения для каждого из слоев. В случае, когда электрическое поле направлено вдоль направления стратификации структуры, мы, учитывая равенство нормальных составляющих электрической индукции на границах раздела, получаем

$$\varepsilon_{\text{eff}}^{-1} = f_1 \varepsilon_1^{-1} + f_2 \varepsilon_2^{-1}. \quad (12)$$

Обратим внимание на то, что диэлектрическая проницаемость зависит от направления электрического поля (ср. выражения (11) и (12)). Таким образом, мы имеем дело с анизотропией, обусловленной структурой системы и формой компонентов, образующих композитную среду. Такую анизотропию принято называть анизотропией формы [2]. Как можно увидеть из (11) и (12), ламинарная структура обладает свойствами отрицательного одноосного кристалла с оптической осью, совпадающей с направлением стратификации [2, 12]. Можно отметить, что выражения (11) и (12) дают, соответственно, верхний и нижний пределы (пределы Винера) для величин возможных эффективных диэлектрических проницаемостей в композитной среде любой геометрии [29].

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

Как и в случае шара, поляризация диэлектрика уменьшает поле внутри эллипсоида. Поле  $E_1$  внутри диэлектрика складывается из внешнего поля  $E_0$  и деполаризующего поля  $E_d$ . Компоненты поля внутри эллипсоида оказываются следующими [30]:

$$\begin{aligned} E_{1x} &= E_{0x} - 4\pi L_x P_{1x}, \\ E_{1y} &= E_{0y} - 4\pi L_y P_{1y}, \\ E_{1z} &= E_{0z} - 4\pi L_z P_{1z}, \end{aligned} \quad (13)$$

где  $L$  — фактор деполаризации. Таким образом, для однородного внешнего приложенного поля результирующее поле внутри эллипсоида будет также однородно, хотя оно и не обязано совпадать по направлению с внешним полем.

Величину  $L$  можно найти, решив уравнение Лапласа в эллиптических координатах. Разным главным осям соответствуют различные величины  $L$ ; три фактора деполаризации для трех главных осей эллипсоида ( $x$ ,  $y$  и  $z$ ) связаны между собой соотношением

$$L_x + L_y + L_z = 1. \quad (14)$$

Для эллипсоида вращения (сфероида) ситуация упрощается, так как в этом случае два фактора деполаризации оказываются равными друг другу. Введем обозначения  $L_{\parallel}$  для фактора деполаризации для поля, направленного вдоль оси вращения, и  $L_{\perp}$  для фактора деполаризации для поля, направленного перпендикулярно оси вращения. Величина  $L_{\parallel}$  определяется отношением  $\xi = a/b$  длины полярной полуоси  $a$  и длины экваториальной полуоси  $b$  [31]:

$$L_{\parallel} = \frac{1}{1 - \xi^2} \left( 1 - \xi \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \xi^2})}{\sqrt{1 - \xi^2}} \right), \quad (15)$$

$$L_{\parallel} + 2L_{\perp} = 1. \quad (16)$$

Зависимости  $L_{\parallel}$  и  $L_{\perp}$  от отношения полуосей приведены на рис. 1. Случай  $a/b < 1$  соответствует сплюснутому эллипсоиду вращения,  $a/b > 1$  — вытянутому,  $a/b = 1$  — шару; в последнем случае  $L_{\parallel} = L_{\perp} = 1/3$ . Отношение  $a/b = \infty$  соответствует бесконечному цилиндру ( $L_{\parallel} = 0$ ,  $L_{\perp} = 1/2$ ), а  $a/b = 0$  — плоскости ( $L_{\parallel} = 1$ ,  $L_{\perp} = 0$ ).

Компоненты поляризации  $\mathbf{P}_1$  связаны с полем  $\mathbf{E}_1$  как

$$P_{1i} = \chi_{ii} E_{1i} = \frac{\varepsilon_{1,ii} - 1}{4\pi} E_{1i}, \quad (17)$$

где  $\chi_{ii}$  — компоненты тензора диэлектрической восприимчивости, а  $i$  нумерует декартову координату. Из (13) получаем

$$E_{1i} = E_{0i} \left( 1 + \frac{\varepsilon_{1,ii} - \varepsilon_{2,ii}}{\varepsilon_{2,ii}} L_i \right)^{-1}. \quad (18)$$

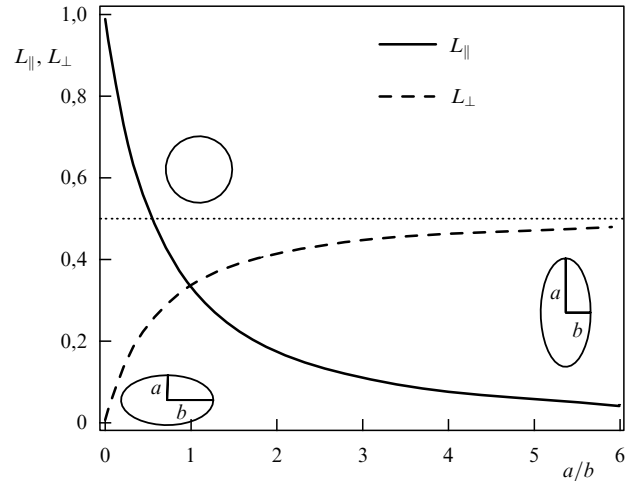


Рис. 1. Фактор деполаризации.

**Обобщение моделей Максвелла-Гарнета и Бруггемана на случай анизотропии.** Для модели Максвелла-Гарнета рассмотрим включения в форме эллипсоидов. Тогда модифицированная формула будет иметь вид [16, 32]

$$\frac{\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_2}{L(\varepsilon_{\text{eff}} - \varepsilon_2) + \varepsilon_2} = f_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}. \quad (19)$$

В модели Бруггемана следует считать, что в среде с эффективной диэлектрической проницаемостью находятся эллипсоиды из материалов с  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Обобщенная формула Бруггемана примет вид [16, 17]

$$f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{eff}} + L(\varepsilon_1 - \varepsilon_{\text{eff}})} + f_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_{\text{eff}} + L(\varepsilon_2 - \varepsilon_{\text{eff}})} = 0. \quad (20)$$

Различным направлениям поля будут соответствовать различные факторы деполаризации и, как следствие, различные величины эффективной диэлектрической проницаемости, что позволяет учесть анизотропию при помощи модели эффективной среды. Отметим, что для наночастиц сферической формы ( $L = 1/3$ ) формулы (19) и (20) перейдут в (6) и (7) соответственно.

### 3. Формирование нанокомпозитных сред

В настоящей работе мы сосредоточили свое внимание на оптических свойствах пористых полупроводников и диэлектриков. Обсудим вкратце методы их формирования.

#### 3.1. Электрохимические методы

Электрохимическое травление твердых тел, приводящее к росту пор нанометрового размера и формированию нанокристаллов, стало одним из способов создания полупроводниковых сред с новыми свойствами. Важной характеристикой таких сред является пористость — отношение объема пор к полному объему всей композитной среды. Пористость  $p$  часто измеряется гравиметрически (путем взвешивания образца до и после формирования пор, а также после удаления пористого слоя) и определяется следующим образом:

$$p = 1 - \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (21)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотности пористого слоя и исходного материала соответственно.

Весьма важными характеристиками пористых слоев, существенным образом определяющими их физические свойства, являются, помимо пористости, размер пор и оставшихся нанокристаллов, расстояние между ними, а также их морфология. Согласно классификации Международного союза чистой и прикладной химии (IUPAC) [33] пористые материалы принято разделять на микро-, мезо- и макропористые. К первым относятся среды, характерные размеры пор и нанокристаллов в которых составляют менее 2 нм, ко вторым — среды, в которых размеры пор лежат в интервале от 2 до 50 нм, к третьим — те среды, для которых размер пор превышает 100 нм.

Формирование пор происходит при определенных режимах электрохимической обработки (травления) полупроводников, при которой к полупроводнику прикладывается положительный потенциал, а к электролиту — отрицательный. Такое анодное травление зависит от обмена носителями заряда между полупроводником и электролитом и, что чрезвычайно важно, нуждается для начала процесса по крайней мере в одном положительном носителе заряда — дырке. Образование дырок неоднородно на поверхности полупроводникового монокристалла, что вызывает формирование сети пор, растущих вглубь кристалла. Таким образом, на изначально однородной поверхности полупроводникового кристалла происходит распад фронта электрохимической реакции на множество изолированных микроскопических областей, устойчиво сохраняющихся на большой глубине.

Эффекты образования пор были выявлены для Si и Ge с различными типами проводимости, тогда как в GaAs, InP, GaP, CdSe — только с проводимостью n-типа. Образование пор не наблюдалось в более узкозонных бинарных соединениях  $A^{III}B^V$ : InAs, InSb и GaSb. Возникновение дырок в приповерхностной области в полупроводниках n-типа обусловлено туннелированием электронов из электролита через область пространственного заряда или генерацией электронно-дырочных пар в результате освещения.

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

**Пористый кремний.** Кремний является основным материалом современной электроники. Поэтому исследование фотонных сред на его основе имеет большое практическое значение, что, в свою очередь, вызывает пристальное внимание к ним со стороны исследователей во всем мире.

Впервые ПК был получен американским исследователем А. Улиром еще в 1956 г. [34]. Однако в течение довольно долгого времени изучение физических свойств ПК проводилось недостаточно активно. Главным образом, интерес исследователей был сосредоточен на изолирующих свойствах ПК и окисленного ПК [35–37].

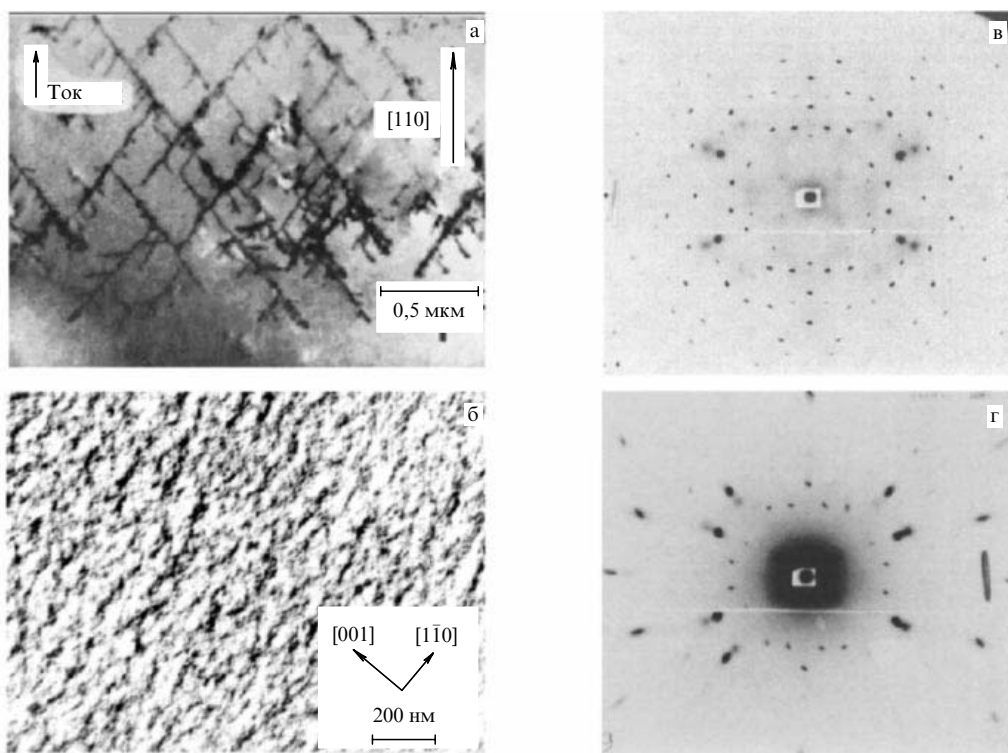
Оптические же свойства ПК интересовали только в плане его применения в качестве антиотражающего покрытия [38]. Однако начиная с 1990 г., когда английский исследователь Л. Кэнем связал фотолюминесценцию ПК с квантово-размерным эффектом в кремниевых нанокристаллах [39], ситуация существенным образом изменилась. ПК и, в том числе, его оптические свойства стали объектом многочисленных исследований (см., например, обзор [3]).

Пленки ПК в большинстве случаев изготавливаются с помощью анодного электрохимического травления пластин монокристаллического кремния (c-Si) с различным удельным сопротивлением и ориентацией поверхности в спиртовом растворе плавиковой кислоты. Толщина слоя ПК определяется временем травления, а его пористость — плотностью тока травления  $j$ , составом электролита и удельным сопротивлением исходной пластины c-Si. Поскольку для процесса травления необходимо наличие дырок, то в случае кремния n-типа требуется подсветка, которая создает носители заряда в кремнии. Характерные толщины пленок ПК составляют от единиц до сотен микрометров. Размер нанокристаллов и пор существенным образом зависит от типа и уровня легирования. Как правило, для формирования ПК используются плотности тока до  $200 \text{ mA cm}^{-2}$ . Увеличение плотности тока переводит процесс травления из режима формирования пор в режим электрополировки. Этот факт используется для приготовления свободных (не связанных с кремниевой подложкой) пленок ПК; для этого плотность тока резко увеличивают до величины свыше  $500 \text{ mA cm}^{-2}$ .

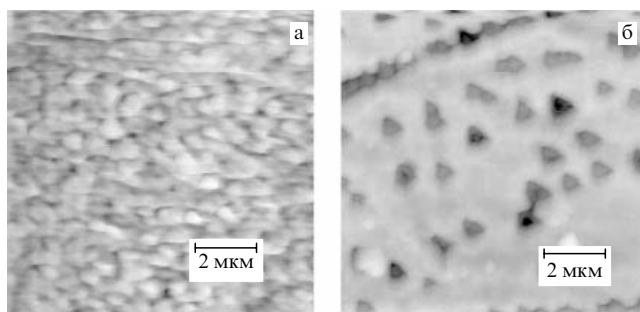
Исследование микроструктуры ПК показало, что в процессе электрохимического травления c-Si рост пор происходит преимущественно в направлениях  $\langle 100 \rangle$  (рис. 2а, б) [41]. Данный факт обусловлен анизотропией скоростей травления в зависимости от кристаллографического направления. Подобная анизотропия роста пор хорошо фиксируется для слоев на подложках из сильнолегированного кремния p-типа проводимости ( $p^{++}$ -Si) или для кремния электронного типа проводимости (n-Si). В слоях ПК, полученных на слаболегированном кремнии p-типа ( $p^-$ -Si), распространение пор происходит с большей степенью неупорядоченности. Как свидетельствуют результаты экспериментов по рентгеновской и электронной дифракции, формирование пор не нарушает ближний порядок в расположении атомов кремния, т.е. в слоях ПК сохраняется кристаллическая структура кремния [3, 40] (рис. 2в, г). При формировании ПК обрывающиеся химические связи терминируются водородом; впоследствии в результате внешних воздействий происходит замена  $\text{Si}-\text{H}_x$  связей на  $\text{Si}-\text{O}_x$ .

**Окисленный пористый кремний.** Наиболее эффективным способом окисления пленок ПК является их термический прогрев [43]. Окисление на воздухе при температуре  $950^\circ\text{C}$  в течение 2,5 ч оказывается достаточным для полного окисления ПК [44]. Данная обработка, приводящая к получению окисленного пористого кремния (ОПК), позволила сформировать пленки, которые, в отличие от ПК, были прозрачны в видимой области спектра. Рентгеновская дифракция в ОПК свидетельствует, что этот материал представляет собой аморфную среду.

**Пористый фосфид галлия.** Слои пористого GaP (ПФГ) формируются с помощью электрохимического травле-



**Рис. 2.** Результаты исследований структуры ПК с исходной ориентацией поверхности (110) методами просвечивающей электронной микроскопии (а, б) и рентгеновской дифракции (в, г): (а) поперечный срез слоя макропористого ПК; рисунок лежит в плоскости  $(\bar{1}12)$  [3], (б) изображение поверхности мезопористого кремния [42], (в) кристаллический кремний и (г) мезопористый кремний.



**Рис. 3.** Изображения поверхностей ПФГ с ориентациями поверхности (110) (а) и (111) (б), полученные методом атомно-силовой микроскопии [10].

ния n-GaP, легированного Te или S, в растворах  $H_2SO_4$  и HF. Как свидетельствуют изображения поверхностей ПФГ, полученные с помощью атомного силового микроскопа, размер неоднородностей (пор и нанокристаллов) составляет от 0,05 до 1 мкм [9–11] (рис. 3).

**Пористый оксид алюминия.** Слои пористого оксида алюминия (ПОА) формируются методом электрохимического травления подложек из фольги алюминия в различных кислотах [45]. Получающийся пористый слой представляет собой набор гексагональных оксидных ячеек, по центру которых проходит полый канал [46–50]. Расстояние между порами линейно увеличивается с повышением напряжения. Диаметр пор определяется скоростью химического растворения оксида алюминия, которая зависит от используемого электролита. В зависимости от входящей в состав электролита кислоты и ее

концентрации диаметр пор варьируется в широких пределах: около 0,01–0,03 мкм для серной кислоты, 0,02–0,07 мкм для щавелевой кислоты, 0,05–0,2 мкм для ортофосфорной кислоты, 0,1–0,5 мкм для винной кислоты. После получения слой ПОА отделяется от подложки растворением последней в растворе 0,05 М  $CuCl_2 : HCl$  (50 %). Дополнительное улучшение качества формируемого ПОА достигается с использованием так называемой технологии "наноимпринтинга", при которой перед началом травления на поверхности с помощью специального микроскопического пресса создаются ямки, служащие затравками для процесса травления [49].

### 3.2. Фотонно-кристаллические структуры

К фотонным кристаллам относятся такие композитные среды, у которых неоднородности периодически упорядочены, причем период сравним с длиной волны [51]. Распространение света в таких средах аналогично движению электрона в периодическом потенциале кристалла. В частности, для некоторого спектрального диапазона интерференция волн приводит к возникновению запрета на распространение света в некоторых направлениях. По аналогии с твердым телом мы можем говорить о фотонной запрещенной зоне (ФЗЗ) [52]. Фотонные кристаллы с успехом можно изготовить на основе пористых полупроводников. Поскольку пористость и показатели преломления определяются плотностью тока процесса электрохимического травления, то, периодически варьируя эту величину, мы можем создавать структуры с чередующимися слоями различной пористости и, следовательно, различных показателей преломления. Таким образом

формируется одномерный фотонный кристалл на основе ПК [5, 23, 53] или ПФГ [54]. На основе ПК также возможно создать латеральные периодические структуры, используя фоточувствительность процесса травления и интерференционную картину, создаваемую двумя лазерными пучками [55].

В кремнии *n*-типа удастся создать макропористые структуры, представляющие собой дву- и трехмерные фотонные кристаллы с ФЗЗ в инфракрасном диапазоне. Для этого сначала с помощью фотолитографии размечаются места, в которых появятся поры, затем с помощью травления в щелочи в них создаются ямки, которые послужат зародышами для пор. Макропоры формируются в процессе фотоэлектрохимического травления. Таким образом создаются двумерные фотонные кристаллы, ФЗЗ которых лежит в спектральном диапазоне от 8 до 1,3 мкм [56–61]. Периодические изменения интенсивности подсветки, приводящие к изменению диаметра поры, позволяют сформировать трехмерный фотонный кристалл [57, 58]. Возможно также изготовить структуры с нарушением периодичности — дефектами [60]. Методом фотолитографии с последующим анизотропным травлением также могут быть созданы так называемые "щелевые структуры", представляющие собой чередующиеся слои монокристаллического кремния и щелей с характерными толщинами порядка нескольких микрометров [62]. Гексагонально упорядоченные поры в ПОА также позволяют рассматривать такую структуру как фотонный кристалл [49].

Мезопористые фотонно-кристаллические структуры часто создаются на основе упорядоченных полимерных сфер [63–66] или сфер из оксида кремния [67]. Пористые структуры также могут быть изготовлены при интенсивном испарении раствора полимера в легколетучем растворителе [68].

#### 4. Двулучепреломление в наноструктурированных полупроводниках и диэлектриках

##### 4.1. Методика измерений

Определение показателей преломления часто проводится на основании спектров пропускания или отражения, полученных в ИК и видимом диапазонах. Удобным способом определения величин показателей преломления является анализ осцилляций в спектрах пропускания (отражения), вызванных интерференцией волны в пленке исследуемого материала. Характерные спектры пропускания приведены на рис. 4. В отсутствие оптической дисперсии для расчета показателей преломления можно применить следующую простую формулу:

$$n = \frac{1}{2\Delta\nu}, \quad (22)$$

где  $n$  — показатель преломления,  $d$  — толщина пленки,  $\Delta\nu$  — разность между волновыми числами, соответствующими двум соседним максимумам или минимумам в спектре. В то же время при наличии оптической дисперсии расчет по формуле (22) приводит к значительному завышению величин показателей преломления (см. характерный пример в [23] и обсуждение в [69]). Поэтому для определения показателей преломления необходимо учитывать порядок интерференционного экстремума,

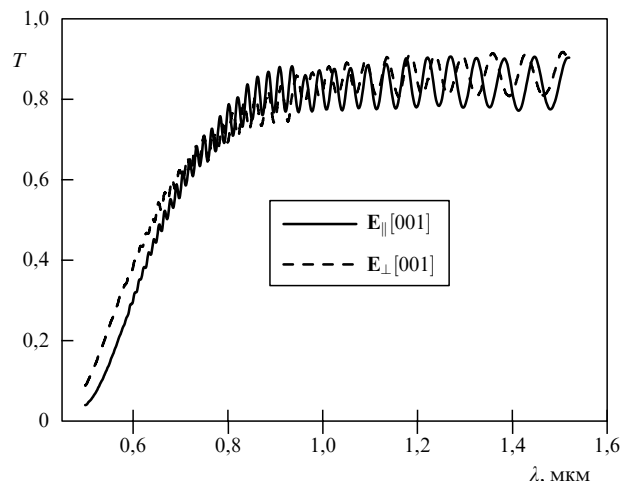


Рис. 4. Спектры пропускания двулучепреломляющей пленки ПК при поляризации падающего излучения параллельно и перпендикулярно оптической оси в видимом и ближнем ИК диапазоне [26].

зная который можно легко определить величину показателя преломления:

$$n = \frac{m\lambda}{2d} \quad (\text{для максимума}), \quad (23)$$

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

где  $m$  — порядок интерференционного максимума, а  $\lambda$  — соответствующая ему длина волны. В этом случае используется следующая процедура нахождения точного значения  $n$ . Сначала в ИК области, где дисперсия минимальна и, следовательно, при использовании формулы (22) ошибка в определении показателя преломления будет наименьшей, по формуле (22) определяются предварительные значения показателей преломления  $n'$ . Далее определяется номер интерференционного пика

$$m_{o,e} = \left[ \frac{2dn'_{o,e}}{\lambda} \right], \quad (24)$$

где квадратные скобки обозначают целую часть числа, а индексы "о" и "е" относятся к обыкновенной и необыкновенной волнам соответственно. Определив таким образом порядок интерференции для максимально возможной длины волны, мы можем последовательно сопоставить всем интерференционным экстремумам их порядки интерференции вплоть до видимого диапазона и легко рассчитать показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн по формулам (23) [26].

Для измерения величины двулучепреломления исследуемый образец часто размещается в перетяжке сфокусированного светового пучка и ориентируется так, что его оптическая ось располагается под углом  $45^\circ$  по отношению к плоскости поляризации излучения [61, 70]. После образца в этом случае ставится анализатор, пропускающий излучение, поляризованное параллельно или перпендикулярно падающему излучению. Тогда интенсивность прошедшего света  $T$  оказывается пропорциональна

$$T \sim 1 \pm \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta n d\right), \quad (25)$$

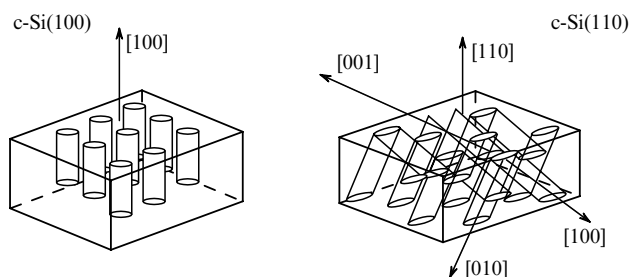


Рис. 5. Схематическое изображение расположения пор в ПК, полученном на пластинах с ориентацией поверхности (100) и (110).

где  $\Delta n = |n_o - n_e|$  — величина двулучепреломления,  $n_o$  и  $n_e$  — показатели преломления для обыкновенной и необыкновенной волн соответственно,  $d$  — толщина образца, знак "+" соответствует параллельным поляризаторам, а знак "-" соответствует перпендикулярным поляризаторам. Аналогичная схема используется и для измерения дихроизма [26].

## 4.2. Пористый кремний

**4.2.1. Двулучепреломление пористого кремния.** Кремний обладает высокосимметричной решеткой типа алмаза (симметрия  $m\bar{3}m$ ) и, как следствие, ничтожным двулучепреломлением. У кристаллического кремния максимальная величина двулучепреломления достигается для световой волны, распространяющейся вдоль кристаллографического направления [110], и составляет  $\Delta n = n_{(110)} - n_{(100)} = 5 \times 10^{-6}$  [72].

Поскольку электрохимическое травление сильнолегированного кристаллического кремния с дырочным типом проводимости ( $p^{++}$ -Si) характеризуется преиму-

щественным ростом пор вдоль кристаллографических осей  $\langle 100 \rangle$  (рис. 5), то, таким образом, симметрия пористого слоя понижается по сравнению с кристаллическим кремнием, что проявляется в возникновении так называемого "двулучепреломления формы" [2]. Для слоев ПК, полученных на подложке с ориентацией поверхности (100), оптическая ось направлена вдоль кристаллографического направления [100], а двулучепреломление становится заметным только при падении излучения на поверхность образца под углом к нормали [22, 73]. В случае использования пластин с низкой симметрией поверхности, например (110) и (211) [42, 70, 74], слои мезопористого кремния обладают свойствами одноосного кристалла, у которого оптическая ось лежит в плоскости поверхности.

Известно, что двулучепреломление во многих средах может быть вызвано возникновением напряжений. Однако рентгеновский анализ нанокристаллов ПК свидетельствует о сохранении в ПК структуры типа алмаза. Оценки, основанные на упругооптических константах, показывают, что двулучепреломление, вызванное искажением кристаллической решетки, в данном случае ничтожно [75], т.е. каждый кремниевый нанокристалл является оптически изотропным. Таким образом, наблюдающийся эффект обусловлен исключительно анизотропией формы пор и нанокристаллов.

Сформированные указанным выше образом слои ПК обладают свойствами отрицательного одноосного кристалла (рис. 6), при этом оптическая ось двулучепреломляющего ПК, изготовленного на подложке  $p^{++}$ -Si с ориентацией поверхности (110), лежит в плоскости поверхности и совпадает с кристаллографическим направлением [001]. Действительно, при вращении образца вокруг оси [110] для излучения, поляризованного

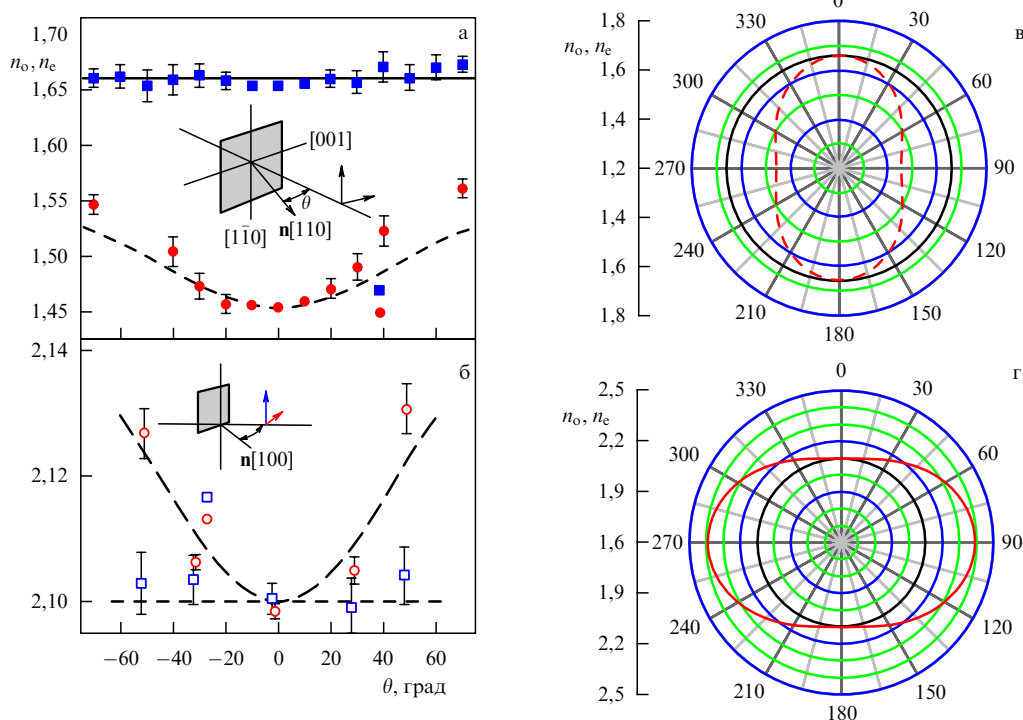


Рис. 6. Зависимости показателей преломления в ИК диапазоне от угла падения излучения на пленку (а, б) и от угла между оптической осью и направлением волнового вектора в слое (в, г) для ПК, полученного на подложках с ориентациями (110) (а, в) и (100) (б, г). □, ■ и сплошные кривые соответствуют обыкновенной волне, ○, ● и штриховые кривые — необыкновенной волне.



параллельно этой оси, показатель преломления практически не меняется, как это и должно быть для обыкновенной волны. Напротив, для излучения, поляризованного в одной плоскости с осью [001], показатель преломления зависит от угла падения на образец. Зависимость показателя преломления для необыкновенной волны от угла  $\theta$  между оптической осью и направлением волнового вектора дается формулой

$$n_e(\theta) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}}, \quad (26)$$

где угол  $\theta$  связан с углом падения излучения на образец  $\theta_0$  как

$$\cos \theta = \frac{1}{n_e(\theta)} \sin \theta_0. \quad (27)$$

Как видно из рис. 6а, действительно наблюдается хорошее согласие экспериментальных данных и результатов расчетов по формулам (26) и (27). Отличие показателя преломления от расчетного объясняется, по-видимому, расхождением (непараллельностью) пучка ИК излучения на расстоянии, сравнимом с размером образца, и, возможно, с неоднородностью самого образца.

Величина двулучепреломления существенным образом зависит от пористости, значение которой определяется, в том числе, плотностью тока травления. Как видно из рис. 7, увеличение пористости сопровождается уменьшением эффективных показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн и ростом

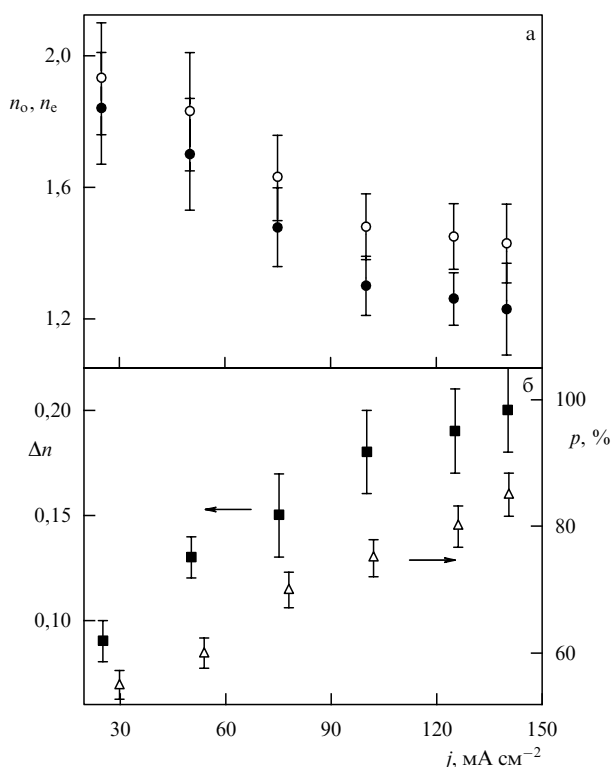


Рис. 7. Зависимости (а) показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн ( $\circ$  и  $\bullet$  соответственно), (б) величины двулучепреломления ( $\blacksquare$ ), а также пористости ( $\triangle$ ) от плотности тока травления  $j$ .

величины двулучепреломления  $\Delta n = n_o - n_e$ , которая для высокопористых слоев достигала 0,24 в ИК области при средней величине показателя преломления  $(n_o + n_e)/2 = 1,3$  [76]. Отметим, что это значение  $\Delta n$  превышает аналогичную величину для такого двулучепреломляющего кристалла, как исландский шпат ( $\Delta n = 0,15$ ).

Тип двулучепреломления и расположение оптической оси зависят от морфологии пористого слоя, которая, в свою очередь, определяется уровнем легирования исходного кристаллического кремния, ориентацией его поверхности и плотностью тока травления. Использование кристаллического кремния с той же ориентацией поверхности (110), но с меньшим уровнем легирования ( $p^+-\text{Si}$ , 20–100 мОм см) приводит к тому, что в данном случае оптическая ось, хотя и лежит в плоскости поверхности, совпадает с кристаллографическим направлением  $[1\bar{1}0]$ . Такая структура также проявляет свойства отрицательного двулучепреломляющего кристалла. Интересно отметить, что в отличие от случая  $p^{++}\text{-Si}$ , с ростом плотности тока травления и, следовательно, пористости величина двулучепреломления уменьшается [27]. Данные эффекты вызваны менее упорядоченным расположением пор в ПК, полученном на основе  $p^+-\text{Si}$ .

В слоях ПК, изготовленных на подложке с ориентацией поверхности (100), поры располагаются по нормали к поверхности (см. рис. 5). Это обуславливает положительный тип двулучепреломления в таких слоях. Зависимость показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн для ПК, сформированного на подложке ориентации (100) с удельным сопротивлением 15 мОм см, от угла падения излучения на образец приведена на рис. 6в. Действительно, данная пленка ПК проявляет свойства положительного кристалла, как это и предсказывается теорией [2, 22].

Стоит также отметить, что величиной двулучепреломления можно управлять, заполняя поры диэлектрическими жидкостями. В частности, эта идея использовалась для детектирования конденсации жидкостей в порах [71].

**4.2.2. Дисперсия оптических параметров и моделирование оптической анизотропии в пористом кремнии.** Используя обобщенную модель Бругемана (20), можно рассчитать показатели преломления ПК. При этом ПК рассматривается как ансамбль эллипсоидов вращения, оси которых направлены параллельно; направление осей вращения эллипсоидов совпадает с оптической осью. Выбор данной модели оправдан реальной формой кремниевых нанокристаллов, наблюдавшейся при помощи электронной и атомно-силовой микроскопии (см. [42]). В расчете для определения диэлектрической проницаемости кристаллического кремния использовалась известная зависимость его показателя преломления от длины волны [77]. Мнимая часть диэлектрической проницаемости кристаллического кремния аппроксимировалась по данным работы [78].

В таких расчетах величины факторов деполяризации и пористости играют роль подгоночных параметров. При этом оказывается, что различие величин пористости, измеренных гравиметрически и определенных из анализа показателей преломления, не превышает погрешностей измерения. Величины факторов деполяризации и соотношения полуосей сфероида, полученные из

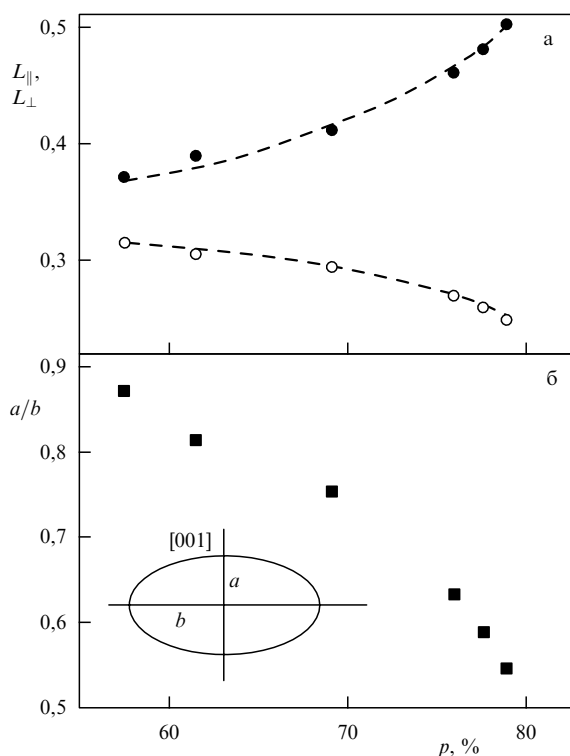


Рис. 8. Величины факторов деполаризации (а) (● и ○ для  $L_{\parallel}$  и  $L_{\perp}$  соответственно) и соотношения полуосей эллипсоидов вращения (б), рассчитанные по обобщенной модели Бруггемана, в зависимости от пористости. Схематически изображена ориентация эллипсоида вращения.

анализа экспериментально определенных показателей преломления в ИК области (см. рис. 7), представлены на рис. 8.

Весьма важным представляется изучение зависимости величин показателей преломления от длины волны. Эти данные будут полезны для проверки применимости модели эффективной среды к описанию двулучепреломления ПК, а также для изучения фазового синхронизма нелинейно-оптических процессов в слоях ПК [80, 81].

На рисунке 9 представлены зависимости величин  $n_o$  и  $n_e$  от длины волны для пленок ПК с пористостью около 60 % и 74 %, полученных при травлении (110)  $p^{++}$ -Si. Хорошо заметна нормальная дисперсия показателей преломления. Как видно из сравнения экспериментальных данных и результатов расчетов, используемая нами обобщенная модель Бруггемана (20) оказывается хорошим приближением для описания оптических свойств образца умеренной пористости. С увеличением пористости, однако, модель эффективной среды Бруггемана хуже описывает свойства ПК (рис. 9б). Вместе с тем, для длинноволновой и коротковолновой областей становятся заметными 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 статической теории эффективной среды. Более точный анализ требует учета влияния так называемой "динамической деполаризации", т.е. размера нанокристалла и конечного времени распространения электромагнитной

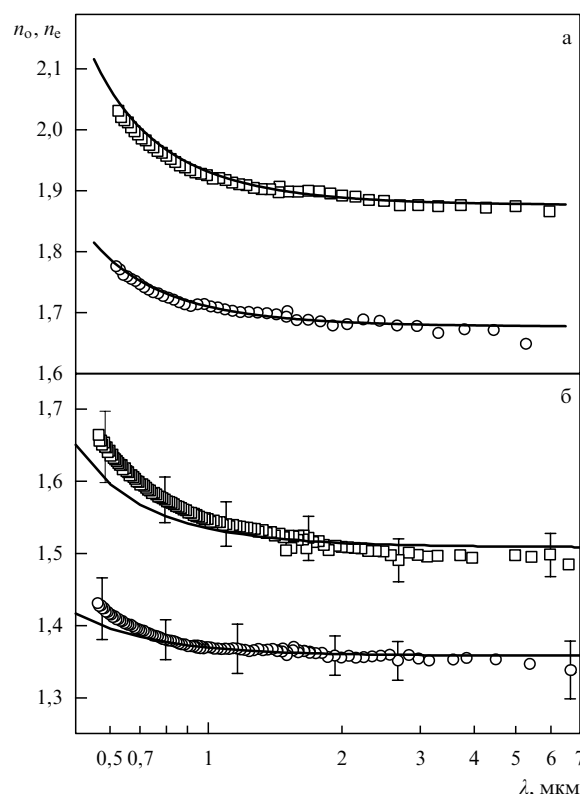


Рис. 9. Дисперсия показателей преломления в ПК, выращенном на подложке  $p^{++}$ -Si с ориентацией (110): (а) пористость 60 % [79], (б) пористость 74 % [26]. Найденные в эксперименте величины показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн обозначены символами □ и ○ соответственно. Сплошные кривые — результаты расчетов по обобщенной модели Бруггемана (20).

волны в нем, а также радиационного затухания [82–84]; учет динамической деполаризации позволяет, оставаясь в рамках модели эффективной среды, обеспечить лучшую аппроксимацию экспериментально полученных величин показателей преломления [85].

**4.2.3. Дихроизм в пористом кремнии.** Измерения коэффициента поглощения ПК в диапазоне 0,54–0,82 мкм в пленках, изготовленных на пластинах  $p^{++}$ -Si с ориентацией (110), показали, что для излучения, поляризованного вдоль кристаллографического направления  $[1\bar{1}0]$ , эта величина выше, чем для излучения, поляризованного вдоль  $[001]$  [86]. С уменьшением длины волны величина дихроизма  $\Delta k = \text{Im } n_o - \text{Im } n_e$  возрастает (рис. 10) [26, 86]. Этот факт также хорошо описывается предложенной выше моделью (ср. экспериментальные данные и результаты расчета для длин волн свыше 0,6 мкм). Однако для длин волн менее 0,52 мкм величина  $\Delta k$  падает с уменьшением длины волны. Такая немонотонная зависимость от длины волны, по-видимому, связана с выходом из границ применимости статического приближения эффективной среды и частичной деполаризацией проходящего через пленку ПК излучения, вызванной рассеянием на наночастицах. Действительно, в кремнии длина световой волны, соответствующая 0,5 мкм в вакууме, составляет около 0,15 мкм, что сравнимо с размером нанокристаллов и пор в мезопористом кремнии (0,02–0,05 мкм).

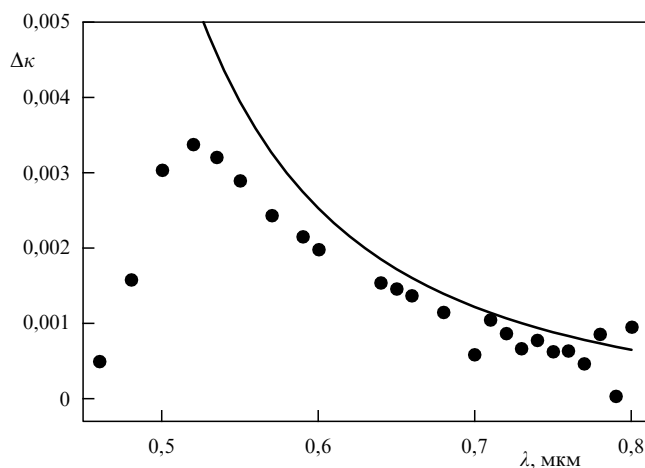


Рис. 10. Дисперсия величины дихроизма в (110) ПК, пористость 74 % [26]. Сплошная линия — результат расчета по обобщенной модели Бруггемана (20).

Поглощение на Si–H<sub>x</sub> связях в ИК диапазоне также обладает заметным дихроизмом, обусловленным анизотропией формы пор и нанокристаллов. Этот факт помогает сделать выводы о тонкой структуре колебательных мод Si–H<sub>x</sub> связей и о распределении таких Si–H групп, как моногидриды, димеры моногидридов и дигидриды по поверхности нанокристаллов [86, 87].

#### 4.3. Окисленный пористый кремний

**4.3.1. Двулучепреломление окисленного пористого кремния.** С целью получения прозрачных слоев ОПК высокого оптического качества было изучено влияние различных режимов термического окисления ПК на его оптические свойства.

При прогреве пленки ПК до 100 °С его показатель преломления практически не меняется (удаленная в результате прогрева вода достаточно быстро адсорбируется из окружающей атмосферы). Прогрев до 350 °С на воздухе приводит к десорбции водорода с внутренней поверхности ПК и окислению поверхности его нанокристаллов, что в свою очередь приводит к уменьшению их показателя преломления. Дальнейшее окисление образцов при температуре 600 °С позволяет уменьшить их показатель преломления, однако они остаются непрозрачными в видимом диапазоне. Прозрачность образцов достигается прогревом при температуре 950 °С в течение 2,5 ч.

Анизотропия показателя преломления пленок ОПК в видимом и ближнем ИК диапазоне определялась из их спектров пропускания в скрещенных и параллельных поляризаторах (см. раздел 4.1). Типичный спектр приведен на рис. 11а. С увеличением анизотропии пленок ОПК спектры демонстрируют сдвиг интерференционных максимумов и минимумов в ИК область. Анализ полученных спектров позволил определить величину двулучепреломления в образцах ОПК (рис. 11б). Видно, что после термического окисления ПК двулучепреломление сохранилось, хотя его величина уменьшилась на порядок. Напомним, что по данным структурных измерений ОПК представляет собой аморфную среду, и наблюдаемая оптическая анизотропия является анизотропией формы. Величина двулучепреломления ОПК возрастает с увеличением плотности тока травления, т.е. с ростом

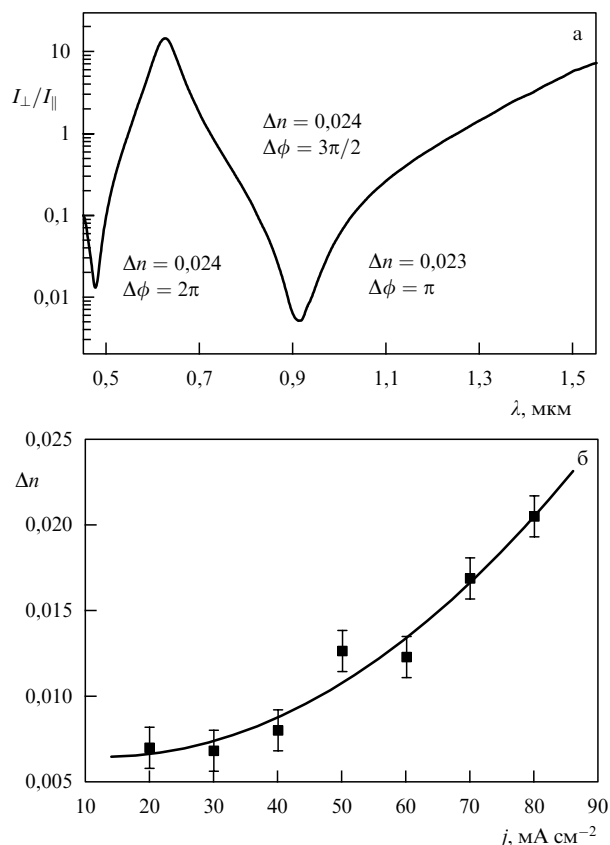


Рис. 11. (а) Спектр пропускания окисленного пористого кремния (950 °С, 2,5 ч) в скрещенных поляризаторах, нормированный на спектр пропускания в параллельных поляризаторах. На спектре указаны величины двулучепреломления ( $\Delta n$ ) и разности фаз между обыкновенной и необыкновенной волнами после прохождения слоя ( $\Delta\phi$ ). (б) Зависимость величины двулучепреломления слоев окисленного пористого кремния от плотности тока [89, 90].

пористости исходных образцов ПК. Максимальная величина двулучепреломления ОПК достигается для образца с максимальной пористостью и составляет  $\Delta n = 0,025$ , что более чем в два раза превышает анизотропию кристаллического кварца [89, 90].

Отметим, что, в отличие от ПК, для ОПК зависимость величины двулучепреломления от плотности тока существенно нелинейна (ср. рис. 7 и 11б). Этот эффект связан с более сильной по сравнению с ПК зависимостью пористости ОПК от плотности тока травления и объясняется, по-видимому, "зарастанием" пор при окислении низкопористых слоев ПК. Напротив, в образцах с большей пористостью даже после окисления остаются поры, упорядоченность которых и обуславливает двулучепреломление формы.

**4.3.2. Оптическая дисперсия в окисленном пористом кремнии.** Из рисунка 11а следует, что в ОПК величина  $\Delta n$  с уменьшением длины волны возрастает. Этот результат связан с нормальной дисперсией оксида кремния, из которого состоят нанокластеры ОПК. Более детальная информация о дисперсии показателей преломления может быть получена из анализа спектров пропускания поляризованного ИК излучения. Дисперсионные зависимости показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн в ИК диапазоне приведены на рис. 12.

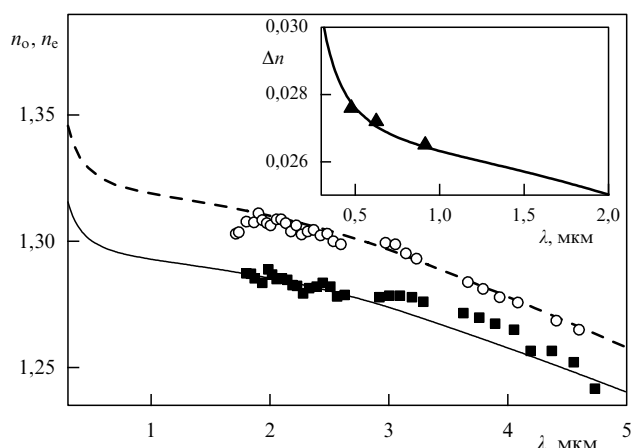


Рис. 12. Экспериментальные и расчетные дисперсионные зависимости показателей преломления образца ОПК для обыкновенной (○ и штриховая линия) и необыкновенной (■ и сплошная линия) волн. На врезке показана зависимость величины двулучепреломления от длины волны, определенная по модели Бруггемана (сплошная линия) и экспериментально (▲) [89].

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

Дисперсионные зависимости ОПК были экстраполированы по модифицированной формуле Бруггемана (20) с использованием дисперсии показателей преломления плавленого кварца [77]. В качестве варьируемых параметров экстраполяции использовались величины пористости  $p$  и факторов деполаризации  $L_{||}$  и  $L_{\perp}$ . Удовлетворительное согласие рассчитанной дисперсии показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн с экспериментальными данными было получено при  $p = 0,3$ ,  $L_{\perp} = 0,210$  и  $L_{||} = 0,58$  (см. рис. 12).

#### 4.4. Пористый фосфид галлия

Упорядоченное расположение пор в ПФГ также приводит к возникновению оптической анизотропии. Так, в работе [88] сообщалось о достижении величины двулучепреломления  $\Delta n = 0,24$  в слое ПФГ, сформированном на подложке кристаллического GaP с ориентацией поверхности (111). В данном случае поры расположены по нормали к поверхности, а слой ПФГ обладает свойствами положительного кристалла с оптической осью, направленной вдоль кристаллографического направления [111].

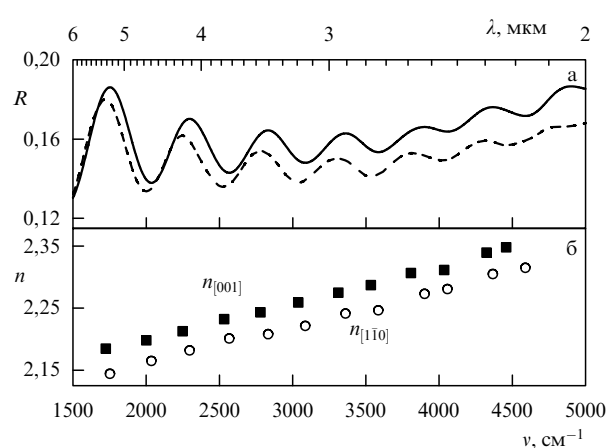


Рис. 13. Спектр отражения (а) и дисперсия показателя преломления (б) для света, поляризованного вдоль направлений  $[1\bar{1}0]$  (сплошная линия и символ ○) и  $[001]$  (штриховая линия и символ ■) [11].

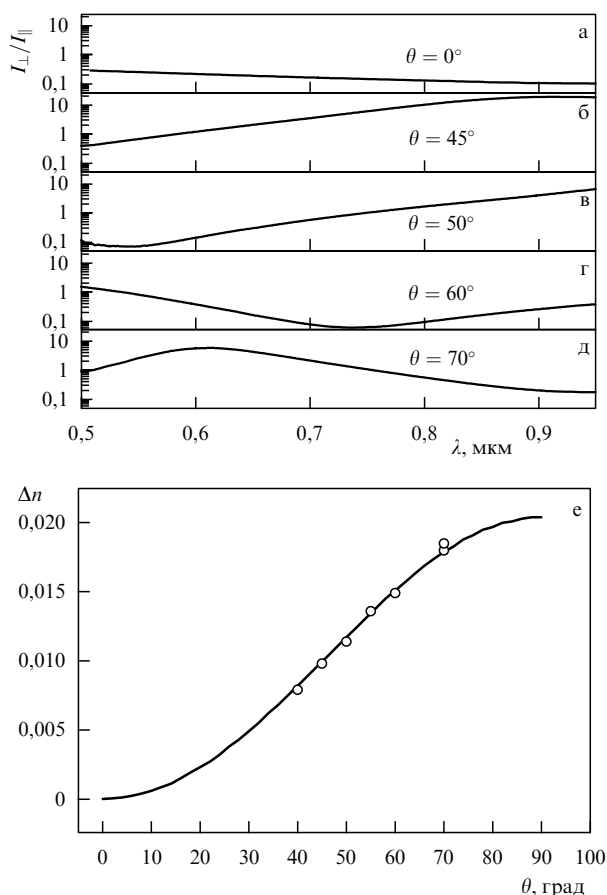
Как и для ПК, использование низкосимметричных поверхностей кристаллов GaP, например (110), для изготовления пористых слоев приводит к тому, что у сформированного пористого оптически анизотропного слоя оптическая ось будет расположена в плоскости поверхности.

Как показывает измерение отражения в ИК диапазоне, слой ПФГ, сформированный на подложке с ориентацией (110), действительно обладает двулучепреломлением. По спектрам отражения, содержащим интерференционные пики (рис. 13а), были определены показатели преломления ПФГ и их дисперсия (рис. 13б). Как видно, при поляризации вдоль направления [001] показатель преломления имеет наибольшую величину, тогда как для направления  $[1\bar{1}0]$  он минимален. Таким образом, величина анизотропии показателя преломления в исследованном слое ПФГ составила  $\Delta n = 0,04$  [11].

Отметим, что до настоящего времени в нелинейной оптике не использовались обладающие высокой оптической нелинейностью кристаллы с кубической решеткой, такие как GaP, GaAs, InP и другие, поскольку они являются оптически изотропными. Обнаружение двулучепреломления с оптической осью, лежащей в плоскости слоя ПФГ с ориентацией поверхности (110), открывает новые возможности для использования GaP в нелинейной оптике. В частности, в данном случае становится возможным достижение полного фазового согласования для процессов преобразования частот при нормальном падении излучения накачки (90°-ный синхронизм). Подобный режим фазового согласования привлекателен, поскольку он, во-первых, менее чувствителен к расхождению пучков накачки и суммарной частоты, уменьшающему эффективность преобразования, и, во-вторых, позволяет использовать пучки с меньшим диаметром и нелинейные среды с большей толщиной [91].

#### 4.5. Пористый оксид алюминия

Для слоев ПОА, полученных при определенных условиях, среднее расстояние между порами оказывается значительно меньше, чем длина волны видимого диапазона. Если рассматривать данный образец как однородную оптическую среду с эффективным показателем преломления, то, учитывая, что поры в ПОА ориентиро-



**Рис. 14.** (а–д) Спектры пропускания образца ПОА в скрещенных поляризаторах, нормированные на его спектры пропускания в параллельных поляризаторах, для различных углов падения излучения. (е) Зависимость величины двулучепреломления ПОА от угла падения излучения [92].

ваны перпендикулярно поверхности пленки, следует ожидать двулучепреломления формы: должны различаться показатели преломления света, поляризованного вдоль пор (необыкновенная волна) и перпендикулярно порам (обыкновенная волна). Слой ПОА при этом будет проявлять свойства положительного одноосного кристалла ( $\Delta n = n_e - n_o > 0$ ) [2, 45, 92–95].

Для определения величины оптической анизотропии ПОА были выполнены измерения спектров пропускания пленок ПОА, помещенных между скрещенными и параллельными поляризаторами при различных углах падения  $\theta$  зондирующего излучения. На рисунке 14а–д представлены спектры пропускания пленки ПОА в скрещенных поляризаторах, нормированные на спектры пропускания в параллельных поляризаторах,  $I_{\perp}/I_{\parallel}$ , при различных углах падения зондирующего излучения в спектральном диапазоне 0,5–0,95 мкм. Для данного образца период структуры составил около 0,09 мкм, а размер пор — около 0,03 мкм.

По положению максимумов и минимумов в спектрах пропускания при различных углах падения  $\theta$  была рассчитана угловая зависимость величины анизотропии показателя преломления  $\Delta n$  для образца ОПК, которая представлена на рис. 14е. Как видно, с увеличением угла падения зондирующего излучения разность показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн нарастает от нулевого значения до  $\Delta n = 0,018$  при

$\theta = 70^\circ$ ; это подтверждает предположение о том, что оптическая ось направлена по нормали в поверхности.

Для одноосного кристалла угловая зависимость анизотропии показателя преломления определяется формулой (26), согласно которой была аппроксимирована экспериментальная зависимость величины двулучепреломления слоя ПОА от угла падения излучения (рис. 14е). Величины главных показателей преломления, соответствующие наилучшей аппроксимации, составили  $n_o = 1,59$  и  $n_e = 1,65$ . Таким образом, величина анизотропии показателя преломления для данного образца ОПК достигает  $\Delta n = 0,06$ . Полученные значения удовлетворяют обобщенной модели Бруггемана, в которой поры предполагаются имеющими форму цилиндров, при пористости ПОА 16 % [92, 95].

## 5. Фотонные кристаллы на основе пористых полупроводников

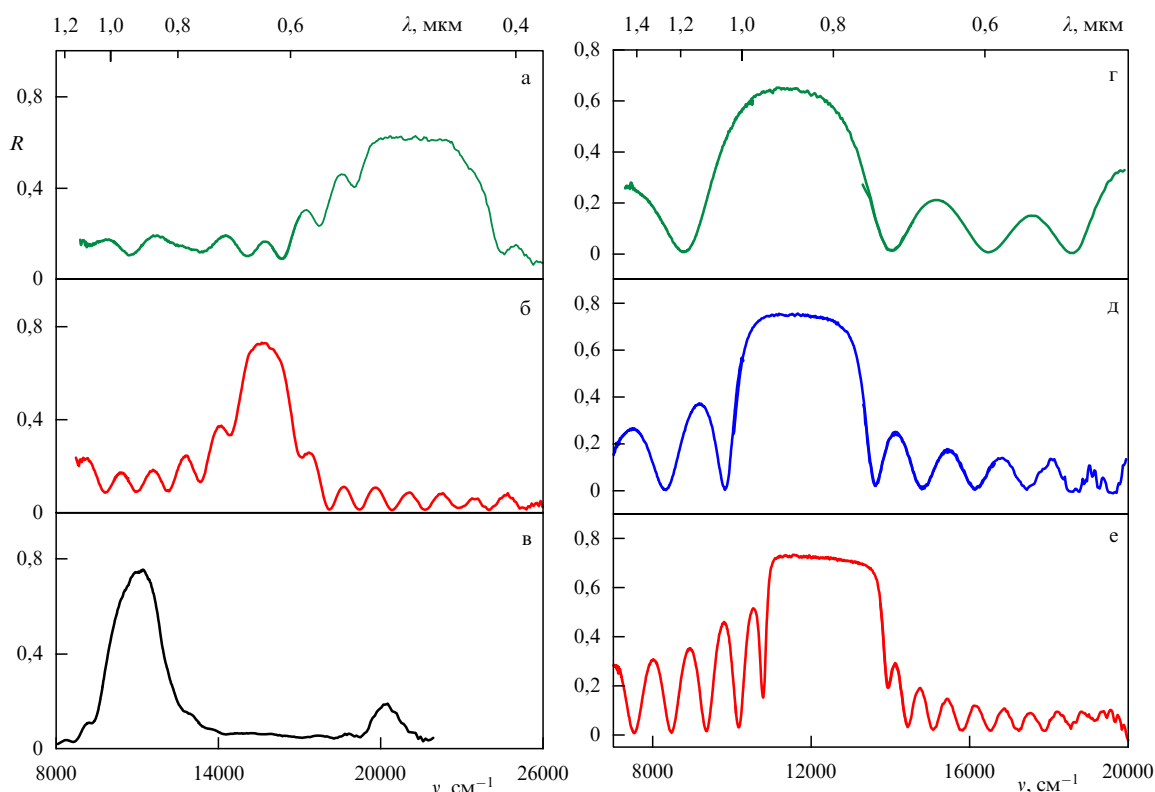
Оптически неоднородные среды являются в некотором смысле противоположностью сред, описываемых в рамках приближения эффективной среды. Под оптически неоднородными будем здесь подразумевать такие композитные среды, в которых либо размеры составляющих компонентов, либо расстояния между ними сравнимы с длиной оптической волны. К числу таких систем относятся, с одной стороны, неупорядоченные среды, обладающие значительным рассеянием, а с другой стороны, среды, в которых чередование областей с разными показателями преломления происходит упорядоченным образом, например периодически (фотонные кристаллы). Общим для таких систем является необходимость учета интерференции рассеянных (в первом случае) и отраженных (во втором) волн. В данном разделе мы рассмотрим линейные оптические свойства одно- и двумерных фотонно-кристаллических структур, сформированных на основе пористых полупроводников и диэлектриков.

### 5.1. Одномерные фотонно-кристаллические структуры на основе пористого кремния и окисленного пористого кремния

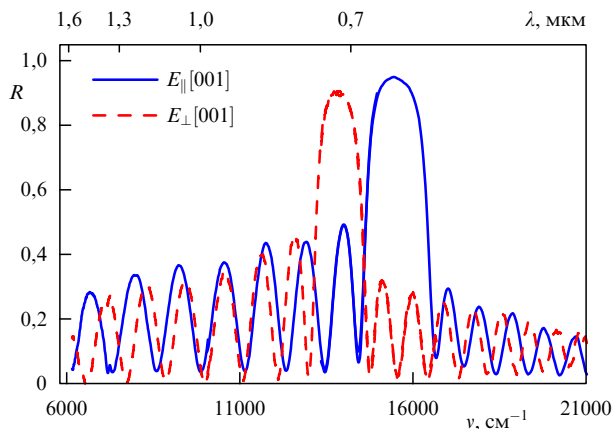
**5.1.1. Спектры отражения и пропускания.** Одномерные фотонно-кристаллические структуры на основе ПК были получены путем периодического чередования плотностей тока при электрохимическом травлении кристаллического кремния. Основным способ описания полученных многослойных структур — это измерение их спектра отражения или пропускания. Форма такого спектра может быть рассчитана с использованием, например, матричного метода [2]. В таких системах положение ФЗЗ определяется толщинами и эффективными показателями преломления слоев ПК (т.е., в конечном счете, их пористостью) (рис. 15а–в). В многослойной системе, образованной чередующимися слоями с эффективными показателями преломления  $n_1, n_2$  и толщинами  $d_1, d_2$  соответственно, условие возникновения ФЗЗ первого порядка с центром на длине волны  $\lambda$  будет иметь вид

$$n_1 d_1 + n_2 d_2 = \frac{\lambda}{2}. \quad (28)$$

Отметим, что величина коэффициента отражения, а также крутизна границ получающейся ФЗЗ определяется



**Рис. 15.** (а–в) Спектры отражения многослойной структуры на основе ПК с различными периодами (толщина слоев увеличивается от рис. а к рис. в) [80]. (г–е) Спектры отражения многослойной структуры на основе ПК для различного количества периодов: 3 (г), 6 (д), 12 (е).

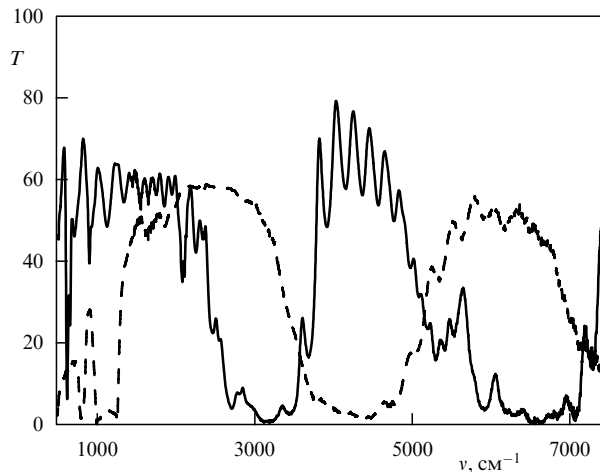


**Рис. 16.** Спектры отражения многослойной структуры на основе анизотропного пористого кремния [80].

числом периодов в многослойной структуре (рис. 15г–е). Нарушение периодичности структуры является аналогом дефекта в твердом теле и ведет к возникновению узких полос пропускания в спектрах.

Используя двулучепреломляющие слои ПК, мы можем сформировать одномерный фотонный кристалл, у которого положение фотонных запрещенных зон зависит от поляризации (рис. 16) [80, 96–98]. Подобные многослойные структуры могут быть полезны для создания дихроичных зеркал и фильтров.

Упомянутые выше ограничения на применение ПК (непрозрачность в видимом диапазоне и медленное окисление на воздухе) очевидным образом распространяются и на изготовленные из него многослойные



**Рис. 17.** Спектры пропускания многослойных структур на основе ПК: исходной (сплошная линия) и полученной в результате ее термического окисления (штриховая линия).

структуры. Выходом, как и для пленок ПК, может быть окисление таких структур [99]. Спектры пропускания исходной структуры, изготовленной из чередующихся слоев ПК разной пористости, и структуры, полученной из нее в результате прогрева с температурой 950 °С в течение 2 ч, представлены на рис. 17. Поскольку показатели преломления ОПК меньше, чем показатели преломления ПК, положение ФЗЗ смещается в синюю сторону (с 3000 до 4500 см<sup>-1</sup>). Качество структуры при этом не испытывает заметного ухудшения: пропускание в ФЗЗ остается предельно низким, в спектре сохраняются резонансы пропускания вне ФЗЗ.

**5.1.2. Дисперсионные свойства.** Фотонно-кристаллические структуры, благодаря их периодичности, отличаются своим законом дисперсии. Как следствие этого, большой интерес вызывает возможность управлять с помощью таких структур распространением сверхкоротких импульсов, обеспечивая отсутствие их расплывания или даже компрессию.

Для одномерной бесконечной структуры электрическое и магнитное поля могут иметь вид блоховских функций [12]. Многослойную структуру, состоящую из конечного числа слоев, также можно характеризовать эффективным показателем преломления  $n_{\text{eff}} = Kc/\lambda$  (где  $K$  — эффективный волновой вектор, определяемый дисперсией всей структуры как целого,  $c$  — скорость света в вакууме), а также параметрами дисперсии первого порядка  $u = \partial\omega/\partial K$  и второго порядка  $k_2 = \partial^2 K/\partial\omega^2$ . Эти параметры были определены для реальной структуры, состоящей из 12 чередующихся пар слоев ПК низкой и высокой пористости; спектр отражения этой структуры приведен на рис. 18а. Показатели преломления и толщины слоев были уточнены путем подгонки расчетного спектра под реальный и составили  $n_1 = 1,42$ ,  $d_1 = 110$  нм,  $n_2 = 1,22$ ,  $d_2 = 127$  нм. Чтобы определить эффективный показатель преломления, были выполнены

расчеты коэффициента пропускания  $t$  многослойной структуры толщиной  $L$  для поля матричным методом [2] (коэффициент пропускания  $T = |t|^2$ ). Тогда  $\arg t = \Delta\phi$ , где  $\Delta\phi$  — разность фаз падающей на структуру и прошедшей через нее волн. Отсюда удастся найти действительную и мнимую части эффективного показателя преломления:

$$\text{Re } n_{\text{eff}} = \frac{\Delta\phi\lambda}{2\pi L}, \quad (29)$$

$$\text{Im } n_{\text{eff}} = -\frac{\lambda}{2\pi L} \ln |t|. \quad (30)$$

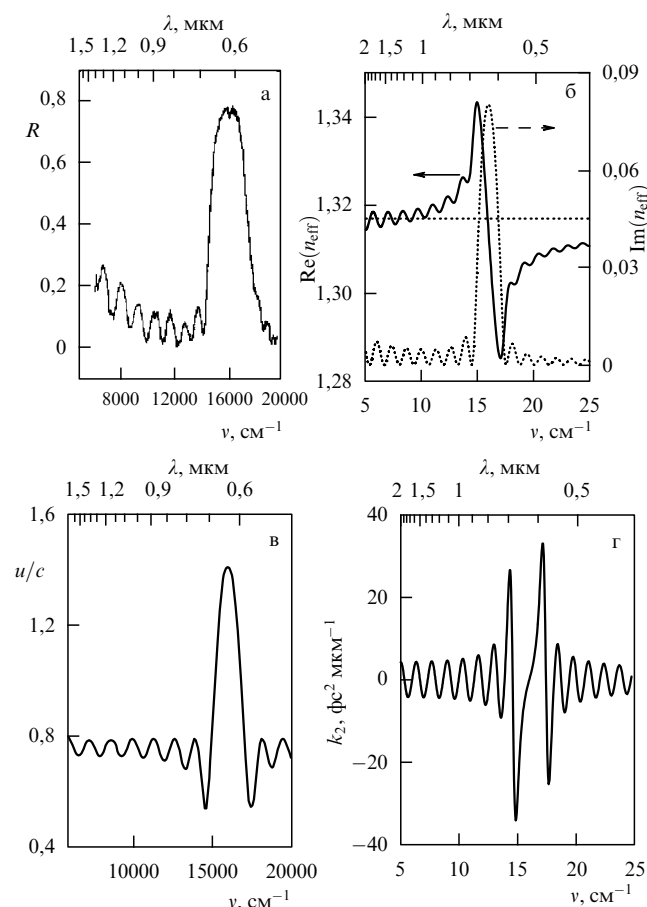
Зависимости эффективного показателя преломления от длины волны представлены на рис. 18б [100]. Отметим, что с увеличением длины волны  $n_{\text{eff}}$  стремится к показателю преломления ламинарной структуры (формула (12)).

Возможность управления дисперсией многослойной структуры дает нам большую свободу в управлении параметрами ультракоротких лазерных импульсов. В частности, если длина волны лазерного излучения находится вблизи края фотонной запрещенной зоны, можно достичь низкого значения групповой скорости лазерного импульса, что приведет к усилению локального поля (рис. 18в) и, следовательно, к повышению эффективности многих нелинейно-оптических процессов. Можно рассчитать спектр  $k_2$  для таких структур (рис. 18г). Полученные высокие значения  $k_2$  означают, что управление фазой и компрессия короткого светового импульса могут осуществляться на сравнительно небольшом расстоянии, что позволяет создать на основе ПК компактные оптические компрессоры и иные устройства для фазо-модулированных импульсов [100].

## 5.2. Дву- и трехмерные фотонно-кристаллические структуры

**5.2.1. Макропористый кремний.** Как уже упоминалось, на основе кремния могут быть созданы дву- и трехмерные фотонные кристаллы. Отметим, что в этих структурах вид спектра отражения (пропускания) зависит от кристаллографического направления фотонного кристалла. В частности, сообщалось о трехмерном фотонном кристалле высокого качества с кубической структурой (период 2 мкм) [58]. Хотя в такой структуре полная ФЗЗ не возникает, распространение света в ней запрещено для широкого диапазона частот и направлений волновых векторов. Спектр отражения такого фотонного кристалла содержит широкий диапазон, характеризующийся коэффициентом отражения, близким к единице; результаты выполненных экспериментов согласуются с расчетом. Подобные структуры могут быть весьма полезны для разработки лазерных сред.

**Двулучепреломление в ИК диапазоне.** Благодаря высокой упорядоченности пор и кремниевых элементов в фотонном кристалле он должен проявлять свойства среды с высоким двулучепреломлением. Действительно, в двумерном фотонном кристалле с радиусом поры 0,644 мкм и расстоянием между порами 1,5 мкм величина двулучепреломления достигает 0,366. Максимальная величина двулучепреломления должна достигаться в структуре, образованной параллельными слоями кремния, разделенными пустотами (щелями) [62]. Действительно, сообщалось о большой величине двулучепре-



**Рис. 18.** (а) Спектры отражения многослойной структуры на основе ПК; (б) спектры действительной и мнимой частей эффективного показателя преломления для такой структуры; штриховая линия соответствует показателю преломления ламинарной структуры (формула (12)); (в) величина  $u = \partial\omega/\partial K$ , нормированная на скорость света, (г) величина  $k_2$  в одномерном фотонном кристалле на основе пористого кремния [100].

ломления в щелевых структурах [102]. Детальные измерения в широком спектральном диапазоне (до 2000 нм), выполненные в [103], позволили определить величины показателей преломления и двулучепреломления; последняя составила  $\Delta n = 0,77$ , что полностью согласуется с обсуждавшейся выше моделью.

**Элементы управления светом на основе фотонно-кристаллических структур.** Наряду с созданием новых лазерных сред наиболее перспективным применением фотонно-кристаллических структур является разработка оптических устройств для управления светом. Здесь принципиальную роль играет возможность генерировать носители заряда в полупроводнике при его освещении. В щелевых структурах этот факт приводит к росту поглощения на три порядка [103]. Как показано в [101], изменение показателя преломления за счет генерации носителей заряда под действием фемтосекундного лазерного импульса способно привести к сдвигу положения ФЗЗ; продолжительность этого процесса определяется временем жизни неравновесных носителей. Весьма обнадеживают также эксперименты по внедрению в щели жидких кристаллов, что также позволит обеспечить управление двулучепреломлением такой композитной системы [104].

**5.2.2. Пористый оксид алюминия.** Технология изготовления ПОА позволяет менять размеры пор и расстояние между ними в широких пределах от десятков до сотен нанометров. При этом существенно меняются и оптические свойства таких структур. Слои ПОА, период структуры которых приближается к длинам волн видимого диапазона, проявляют фотонно-кристаллические свойства.

Об этом свидетельствуют спектры пропускания пленок ПОА, которые испытывают заметные изменения при вариациях угла падения излучения на пленки [92, 105–107]. При углах падения  $40^\circ$  и более наблюдается резкое уменьшение коэффициента пропускания в области  $0,5–0,7$  мкм, что может быть хорошо объяснено наличием фотонной запрещенной зоны в ПОА. Согласно данным структурных исследований поры в слое ПОА ориентированы перпендикулярно к его поверхности. Таким образом, вдоль нормали к поверхности слой ПОА не обладает периодичностью, тогда как в любых других направлениях на мезоскопических масштабах показатель преломления изменяется периодически. Соответственно при нормальном падении зондирующего излучения на пленку ПОА фотонная запрещенная зона отсутствует. При повороте пленки ПОА вокруг оси, лежащей в ее плоскости, в спектре пропускания возникает фотонная запрещенная зона, смещающаяся в область больших длин волн с ростом угла падения. Отметим, что запрещенная зона возникает для длин волн, сопоставимых с периодом изменения показателя преломления. С ростом угла падения изменения коэффициента пропускания в указанной спектральной области становятся более заметными, что, очевидно, связано с уменьшением параллельной порам компоненты волнового вектора используемого s-поляризованного света. ПОА представляет большой интерес в качестве матрицы для внедрения в поры различных органических и неорганических соединений. В частности, в поры ПОА удается внедрять CdS [107], создавая тем самым пространственно периодический источник излучения, что с учетом фотонно-кристалличе-

ских свойств данной структуры открывает новые возможности для формирования лазерных сред. Возможно применение такой структуры и для нелинейно-оптических преобразований света, например генерации гармоник.

## 6. Неупорядоченные оптически неоднородные системы на основе пористых полупроводников

### 6.1. Эффекты локализации света при его рассеянии

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

$$l = \frac{1}{\rho\sigma}. \quad (31)$$

Для рэлеевского рассеяния на сферах диаметра  $a$ , фактор заполнения для которых равен  $f$ , длина свободного пробега составляет [108]

$$l = \frac{9}{2f} \left( \frac{\lambda}{2\pi} \right)^4 \frac{1}{a^3} \frac{1}{(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2}. \quad (32)$$

При достаточно большом числе случайных рассеивателей оправдан подход, в рамках которого рассматривается перенос энергии в рассеивающей среде. В этой модели пренебрегают интерференцией рассеянных волн. Тогда плотность энергии рассеянных волн  $U$  подчиняется диффузионному уравнению [108]

$$\frac{\partial U}{\partial t} - D \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} = I_0 \delta(z - z_d) - \frac{1}{\tau} U. \quad (33)$$

В данном уравнении учитывается тот факт, что плоская волна, падающая на среду, при прохождении расстояния  $z_d \sim l$  становится практически полностью рассеянной. Поэтому в уравнении (33) плоская волна заменена диффузным источником света с интенсивностью  $I_0$ , расположенным на глубине  $z_d$  внутри образца. Данное уравнение также учитывает поглощение ( $\tau$  — время поглощения). Условием применимости уравнения (33) является выполнение неравенства  $\lambda/l \ll 1$ . С увеличением числа рассеивателей ( $\lambda/l < 1$ ) происходит замедление диффузии; в этом случае можно говорить о слабой локализации света. Наконец, когда  $\lambda/l \sim 1$ , диффузия света останавливается, свет рассеивается назад. В этом случае говорят об андерсоновской локализации света.

В электронных системах транспортные свойства и влияние на них разупорядоченности кристаллической решетки хорошо изучены. Эффект локализации носителей был теоретически предсказан Андерсоном в 1958 г. [109, 110] и экспериментально обнаружен в аморфных полупроводниках и пленках металлов [111]. Поскольку в



основе эффекта локализации лежит интерференция, то он имеет место для всех волновых процессов, включая распространение света [112–114]. Критерием перехода от диффузного распространения к локализации является выполнение критерия Иоффе–Регеля, введенного при рассмотрении движения электронов в сильнолегированных полупроводниках [115]:

$$kl \lesssim 1, \quad (34)$$

где в случае световых волн  $k = 2\pi/\lambda$  — волновой вектор в веществе. Это условие может выполняться при наличии сильного рассеяния, т.е. при большом контрасте диэлектрических проницаемостей, который реализуется, например, в пористых полупроводниках [116].

На первый взгляд, материалы с отрицательной диэлектрической постоянной (металлы) кажутся наиболее привлекательными для обнаружения андерсоновской локализации, поскольку позволяют получить огромные сечения рассеяния на резонансах, а значит, малые величины  $l$ . Однако сильное поглощение подавляет андерсоновскую локализацию и затрудняет экспериментальное детектирование сигнала. Хорошими кандидатами для появления локализации света являются среды, содержащие частицы полупроводников с высоким показателем преломления и прозрачные в широком диапазоне длин волн.

Практические трудности в создании случайно-неоднородной трехмерной среды с высокой эффективностью рассеяния осложняют экспериментальное обнаружение явления сильной локализации для электромагнитных волн. Существует всего несколько работ, где рассматривается локализация электромагнитных волн. В [117] исследовалась локализация микроволнового излучения в суспензии из алюминиевых и тефлоновых сфер. Об андерсоновской локализации света ближнего ИК диапазона в порошках GaAs сообщалось на основании анализа распределения света в конусе рассеяния ("закругления" пика) и зависимости интенсивности прошедшего излучения от толщины слоя [118]. Вместе с тем было показано, что полученные в [118] результаты могут быть объяснены при учете поглощения в среде [119]. Неоднозначность полученных данных заставила обратиться к иным материалам и методам диагностики локализации света.

## 6.2. Рассеяние света в пористом фосфиде галлия

Пористый GaP отличается высокой величиной показателя преломления (3,1 на длине волны 1,2 мкм, 3,46 на длине волны 0,6 мкм [120]), прозрачностью в видимом диапазоне (для волн длиннее 0,55 мкм), одной из самых высоких величин дипольной квадратичной восприимчивости  $\chi^{(2)}$  для неорганических соединений 0,2 нм В<sup>-1</sup> [122]. Как уже отмечалось, поры и нанокристаллы в ПФГ имеют размер в сотни нанометров. Все это, вместе взятое, делает ПФГ одним из самых привлекательных материалов для изучения процессов рассеяния и локализации света.

Образцы ПФГ обладали значительным рассеянием в видимом диапазоне, что подтверждается спектрами рассеяния, которые представлены на рис. 19. Обнаруженная зависимость интенсивности рассеянного света от длины волны имеет вид  $I_{\text{scat}}(\lambda) \sim \lambda^{-\alpha}$ , где  $\alpha = 2,5$  и 2,8 для различных образцов. Для длин волн меньших 0,55 мкм наблюдаются отклонения от указанных зависи-

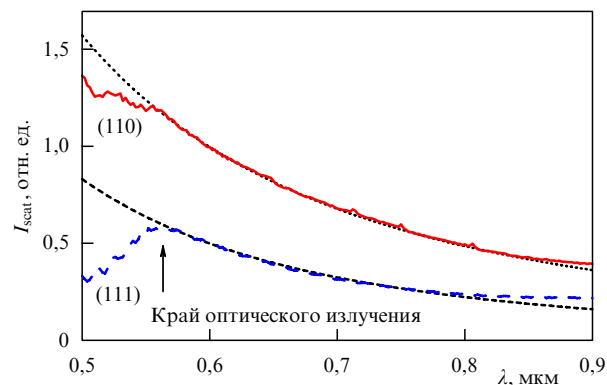


Рис. 19. Спектры рассеяния образцов ПФГ. Тонкими штриховой и пунктирной линиями показаны зависимости  $I_{\text{scat}} \sim \lambda^{-\alpha}$  для  $\alpha = 2,5$  и 2,8 соответственно [11].

мостей, связанные с поглощением в GaP. Полученные зависимости  $I_{\text{scat}}(\lambda)$  указывают на нерезонансный характер рассеяния.

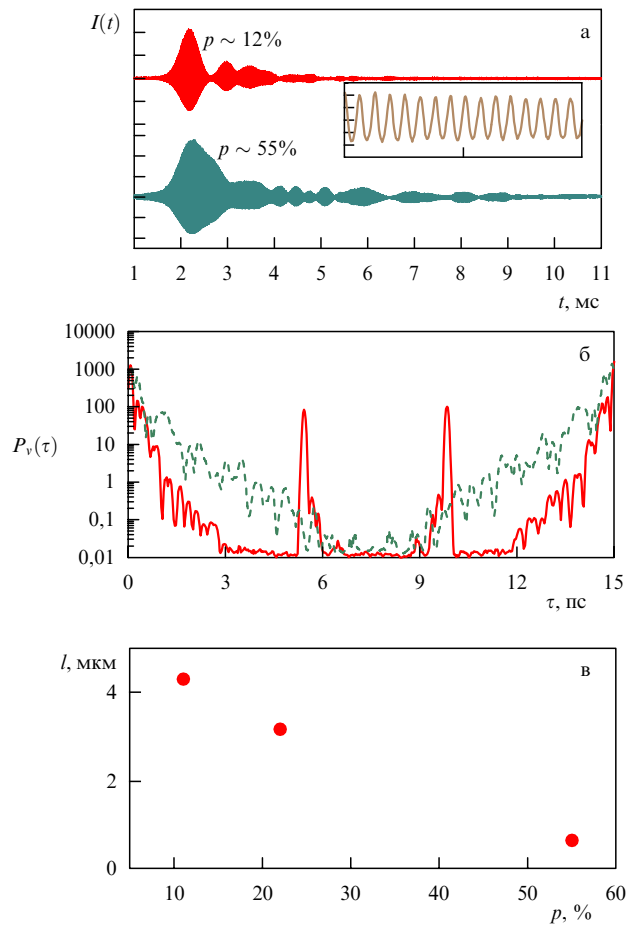
В работе [121] закругление пика обратного рассеяния для пористого GaP в отсутствие поглощения было связано с началом андерсоновской локализации. Динамика рассеяния света в слоях ПФГ была исследована с использованием схемы оптического гетеродинамирования на базе сканирующего интерферометра Майкельсона и фемтосекундной лазерной системы.

**Метод оптического гетеродинамирования.** Этот метод позволяет обнаружить отклонения от обычного диффузионного транспорта фотонов и количественно разделить упругое рассеяние и процессы поглощения [123]. В основе метода оптического гетеродинамирования лежат те же принципы, что и в фурье-спектроскопии, когда с помощью сканирующего интерферометра Майкельсона, содержащего осциллирующее зеркало, получают автокорреляционную функцию излучения и, выполнив преобразование Фурье, находят спектр излучения. Фотоприемник детектирует усредненную по времени (определяемому временем отклика фотоприемника) интенсивность результирующей световой волны

$$I(t) = I_{\text{ref}} + I_{\text{probe}} + C(\tau) + C^*(\tau), \quad (35)$$

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

**Определение параметров рассеяния света в ПФГ.** Результаты измерения функции  $I(t)$  для образцов разной пористости показаны на рис. 20а. Как видно, сигнал содержит высокочастотную составляющую (см. врезку на рис. 20а). Частота этих осцилляций определяется скоростью движения зеркала  $v$  и равна  $v = 2v/\lambda$ . С другой стороны, интервал между двумя максимумами соответствует длительности одного оптического цикла (для 1,25 мкм — длины волны излучения лазера на кристалле Сг:форстерита — длительность оптического цикла составляет 4,1 фс), что задает масштаб пересчета



**Рис. 20.** (а) Наблюдаемые в схеме оптического гетеродинамирования сигналы  $I(t)$  для образцов разной пористости. На врезке показана высокочастотная составляющая  $I(t)$  на частоте  $\nu = 2v/\lambda$ . (б) Зависимость мощности сигнала на частоте  $\nu = 2v/\lambda$  от времени для образцов ПФГ (сплошная линия для  $p = 12\%$ , штриховая линия для  $p = 55\%$ ). (в) Зависимость длины свободного пробега от пористости [124].

от времен  $t$ , на которых осуществляется регистрация сигнала, к временам задержки рассеянного светового импульса  $\tau$ .

Как видно из рис. 20а, функция  $C(\tau)$  не равна нулю на протяжении достаточно продолжительного интервала времени, намного превышающего длительность лазерного импульса (50 фс). С ростом пористости увеличивается время корреляции между пробным и рассеянным импульсами, на котором кросскорреляционная функция отлична от нуля.

Выделив с помощью преобразования Фурье сигнал на частоте  $\nu$ , построим зависимость его мощности  $P$  от времени задержки  $\tau$  (рис. 20б). Для образца 12%-ной пористости хорошо видны пики, соответствующие отражению от задней границы раздела между пористым и кристаллическим GaP; для образцов большей пористости, обладающих большим рассеянием, таких пиков нет. Частые пики малой амплитуды в зависимости  $P(\tau)$  соответствуют спеклам.

При измерении зависимости гетеродинамического сигнала от временной задержки при регистрации сигнала обратного рассеяния от сильно рассеивающей среды, в сигнале присутствуют три участка [125]: 1) интенсивный передний фронт, вызванный рассеянием от границы среды (длина

участка порядка длительности зондирующего фемтосекундного импульса); 2) короткий, быстро спадающий отрезок, являющийся переходным от режима однократного рассеяния к многократному; 3) длинный "хвост" с экспоненциальным спадом, обусловленный многократным рассеянием в среде. Наклон экспоненциального спада измеряемого сигнала определяется временем жизни фотона внутри объема образца. В диффузионном приближении для среды без поглощения экспоненциальный спад будет определяться как [125]

$$P(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) = \exp\left(-\frac{\pi^2}{L^2} D t\right), \quad (36)$$

где  $L$  — толщина образца,  $D$  — коэффициент диффузии для фотонов. Найденные величины  $D$  позволяют нам оценить среднюю длину свободного пробега фотонов  $l$  [116]:

$$l = \frac{3D}{v} \approx \frac{3Dn_{\text{eff}}}{c}. \quad (37)$$

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

Определенные величины длин свободного пробега в образцах ПФГ разной пористости приведены на рис. 20в. Как видно, рост пористости приводит к падению длины свободного пробега фотонов и увеличению времени жизни фотона в пористом слое. Отметим, что время жизни фотона в пористом слое зависит от толщины этого слоя, тогда как длина свободного пробега определяется лишь рассеивающими свойствами слоя. Вместе с тем, несмотря на уменьшение величины  $kl$  при увеличении пористости с  $kl = 67$  для  $p = 12\%$  до  $kl = 6$  для  $p = 55\%$ , режим сильной локализации, очевидно, не достигается.

Отметим, что увеличение локального поля приводит к тому, что эффективность генерации второй и третьей гармоник, разностной и суммарной частот в пористых полупроводниках на порядки превышает эффективность этих процессов для объемных полупроводников [9, 11, 124, 126–128].

## 7. Заключение

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

Анизотропное травление полупроводников обуславливает возникновение в них оптической анизотропии, параметры которой определяются структурой и формой пор и остающихся после травления нанокластеров (нанокристаллов). Были развиты модели, в которых двулучепреломление и дихроизм пористых полупроводников связаны с анизотропией формы компонентов

нанокompозитной среды. Пористые полупроводники успешно позволяют формировать фотонно-кристаллические системы на своей основе. В неупорядоченных неоднородных оптических средах на основе пористых полупроводников длина свободного пробега фотона уменьшается с увеличением пористости, что проявляется как слабая локализация света.

Авторы выражают свою искреннюю признательность всем коллегам, принимавшим активное участие в выполнении исследований и обсуждении полученных результатов: А.И. Ефимовой, А.М. Желтикову, А.Б. Федотову, В.М. Гордиенко, А.Ф. Константиновой, С.А. Гаврилову, Д. Ковалеву, В.В. Яковлеву. Настоящая работа поддержана грантами РФФИ (проекты №№ 04-02-08083, 05-02-17035 и 07-02-96406) и программы Федерального агентства по науке и инновациям РФ.

## Список литературы

1. Miller R D *Science* **286** 421 (1999)
2. Борн М, Вольф Э *Основы оптики* (М.: Наука, 1970)
3. Cullis A G, Canham L T, Calcott P D J *J. Appl. Phys.* **82** 909 (1997)
4. Bisi O, Ossicini S, Pavesi L *Surf. Sci. Rep.* **38** 1 (2000)
5. TheiB W *Surf. Sci. Rep.* **29** 91 (1997)
6. Sipe J E, Boyd R W, in *Optical Properties of Nanostructured Random Media* (Topics in Applied Physics, Vol. 82, Ed. V M Shalaev) (Berlin: Springer, 2002) p. 1
7. Schuurmans F J P et al. *Science* **284** 141 (1999)
8. Cao H, in *Optical Properties of Nanostructured Random Media* (Topics in Applied Physics, Vol. 82, Ed. V M Shalaev) (Berlin: Springer, 2002) p. 303
9. Tiginyanu I M et al. *Appl. Phys. Lett.* **77** 2415 (2000)
10. Головань Л А и др. *Письма в ЖЭТФ* **78** 229 (2003)
11. Mel'nikov V A et al. *Appl. Phys. B* **79** 225 (2004)
12. Ярив А, Юх П *Оптические волны в кристаллах* (М.: Мир, 1987)
13. Maxwell-Garnett J C *Philos. Trans. R. Soc. London* **203** 385 (1904)
14. Bruggeman D A G *Ann. Phys. (Leipzig)* **24** 636 (1935)
15. Виноградов А П *Электродинамика композитных материалов* (М.: УРСС, 2001)
16. Spanier J E, Herman I P *Phys. Rev. B* **61** 10437 (2000)
17. Венгер Е Ф, Гончаренко А В, Дмитрук М Л *Оптика малых частинок и дисперсных средовиц* (Київ: Наукова думка, 1999)
18. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Физматлит, 2001)
19. Looyenga H *Physica* **31** 401 (1965)
20. Bergman D J *Ann. Phys. (New York)* **138** 78 (1982)
21. Bergman D J *Phys. Rep.* **43** 377 (1978)
22. Ghiner A V, Surdutovich G I *Phys. Rev. A* **50** 714 (1994)
23. Pavesi L *Riv. Nuovo Cimento* **20** 1 (1997)
24. Kovalev D et al. *Phys. Status Solidi B* **215** 871 (1999)
25. Страшников М И и др. *ЖЭТФ* **120** 409 (2001)
26. Головань Л А и др. *Кристаллография* **49** 174 (2004)
27. Künzner N et al. *Phys. Rev. B* **71** 195304 (2005)
28. Kochergin V, Christophersen M, Föll H *Appl. Phys. B* **79** 731 (2004)
29. Wiener O *Abhandl. Math. Phys. Kl. Königl. Sachs. Gesell. Wiss.* **32** 509 (1912)
30. Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978)
31. Osborn J A *Phys. Rev.* **67** 351 (1945)
32. Skryabin I L et al. *Appl. Phys. Lett.* **70** 2221 (1997)
33. Rouquerol J et al. *Pure Appl. Chem.* **66** 1739 (1994)
34. Uhlir A *Bell Syst. Tech. J.* **35** 333 (1956)
35. Imai K *Solid-State Electron.* **24** 159 (1981)
36. Otoi F et al. *J. Electrochem. Soc.* **131** C319 (1984)
37. Bomchil G, Halimaoui A, Herino R *Appl. Surf. Sci.* **41/42** 604 (1989)
38. Лабунов В А, Бондаренко В П, Борисенко В Е *Зарубежная электронная техника* (15) 3 (1978)
39. Canham L T *Appl. Phys. Lett.* **57** 1046 (1990)
40. Cullis A G, Canham L T *Nature* **353** 335 (1991)
41. Smith R L, Collins S D J *Appl. Phys.* **71** R1 (1992)
42. Künzner N et al. *Opt. Lett.* **26** 1265 (2001)
43. Salonen J, Lehto V-P, Laine E *Appl. Phys. Lett.* **70** 637 (1997)
44. Yon J J et al. *J. Appl. Phys.* **62** 1042 (1987)
45. Saito M, Miyagi M *J. Opt. Soc. Am. A* **6** 1895 (1989)
46. Masuda H, Yada K, Osaka A *Jpn. J. Appl. Phys.* **37** L1340 (1998)
47. Jessensky O, Müller F, Gösele U *Appl. Phys. Lett.* **72** 1173 (1998)
48. De Laet J, Terryn H, Vereecken J *Thin Solid Films* **320** 241 (1998)
49. Yasui K et al. *J. Vac. Sci. Tech. B* **23** L9 (2005)
50. Masuda H et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** L1403 (1999)
51. Sakoda K *Optical Properties of Photonic Crystals* (Springer Ser. in Opt. Sci., Vol. 80) (Berlin: Springer, 2001)
52. Yablonovitch E *Phys. Rev. Lett.* **58** 2059 (1987)
53. Vincent G *Appl. Phys. Lett.* **64** 2367 (1994)
54. Tjerkstra R W et al. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** G32 (2002)
55. Léronel G et al. *Appl. Phys. Lett.* **71** 196 (1997)
56. Grüning U, Lehmann V, in *Photonic Band Gap Materials* (NATO ASI Series. Ser. E, No. 315, Ed. C M Soukoulis) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1996) p. 453
57. Schilling J et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 1180 (2001)
58. Matthias S, Müller F, Gösele U *J. Appl. Phys.* **98** 023524 (2005)
59. Schilling J et al. *Opt. Mater.* **17** 7 (2001)
60. Richter S et al. *Phys. Rev. B* **70** 193302 (2004)
61. Genereux F et al. *Phys. Rev. B* **63** 161101 (2001)
62. Толмачев В А и др. *ФТП* **36** 996 (2002)
63. Martorell J, Vilaseca R, Corbalán R *Appl. Phys. Lett.* **70** 702 (1997)
64. Velev O D et al. *Nature* **389** 447 (1997)
65. Holland B T, Blanford C F, Stein A *Science* **281** 538 (1998)
66. Wijnhoven J E G J, Vos W L *Science* **281** 802 (1998)
67. Johnson S A, Ollivier P J, Mallouk T E *Science* **283** 963 (1999)
68. Srinivasarao M et al. *Science* **292** 79 (2001)
69. Страшникова М И *Оптика и спектроск.* **93** 142 (2002)
70. Kovalev D et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 916 (2001)
71. Gross E et al. *J. Appl. Phys.* **90** 3529 (2001)
72. Pastrnak J, Vedam K *Phys. Rev. B* **3** 2567 (1971)
73. Компан М Е, Салонен Я, Шабанов И Ю *ЖЭТФ* **117** 368 (2000)
74. Сарбей О Г и др. *ФТТ* **42** 1205 (2000)
75. Mihalcescu I, Lerondel G, Romestain R *Thin Solid Films* **297** 245 (1997)
76. Кузнецова Л П и др. *ФТТ* **44** 780 (2002)
77. Воронкова Е М и др. *Оптические материалы для инфракрасной техники* (М.: Наука, 1965)
78. Aspnes D E, Studna A A *Phys. Rev. B* **27** 985 (1983)
79. Головань Л А и др. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон.* (2) 31 (2005)
80. Kashkarov P K et al. *J. Opt. Soc. Am. B* **19** 2273 (2002)
81. Заботнов С В и др. *ЖЭТФ* **126** 36 (2004)
82. Meier M, Wokaun A *Opt. Lett.* **8** 581 (1983)
83. Wokaun A, Gordon J P, Liao P F *Phys. Rev. Lett.* **48** 957 (1982)
84. Martin O J F, Piller N B *Phys. Rev. E* **58** 3909 (1998)
85. Заботнов С В, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: МГУ, 2006)
86. Timoshenko V Yu et al. *Phys. Rev. B* **67** 113405 (2003)
87. Timoshenko V Yu et al. *Phys. Status Solidi C* **2** 3461 (2005)
88. Tiginyanu I M et al. *Phys. Status Solidi A* **197** 549 (2003)
89. Golovan L A et al. *Phys. Rev. B* **73** 115337 (2006)
90. Golovan L A et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 241113 (2006)
91. Шен И Р *Принципы нелинейной оптики* (М.: Наука, 1989)
92. Мельников В А и др. *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физ. Астрон.* (4) 43 (2003)
93. Лютич А А, Молчан И С, Гапоненко Н В *Оптика и спектроск.* **97** 871 (2004)
94. Thompson D W et al. *J. Appl. Phys.* **97** 113511 (2005)
95. Lutich A A et al. *Appl. Phys. B* **84** 327 (2006)
96. Diener J et al. *Appl. Phys. Lett.* **78** 3887 (2001)
97. Diener J et al. *Opt. Lett.* **29** 195 (2004)
98. Soboleva I V et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 241110 (2005)
99. Krüger M et al. *Opt. Commun.* **146** 309 (1998)
100. Golovan L A et al. *Phys. Status Solidi A* **182** 437 (2000)
101. Tan H W et al. *Phys. Rev. B* **70** 205110 (2004)
102. Астрова Е В и др. *ФТП* **37** 417 (2003)
103. Круткова Е Ю и др. *ФТП* **40** 855 (2006)
104. Ременюк А Д и др. *ФТТ* **48** 361 (2006)
105. Masuda H et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** L1039 (2000)
106. Masuda H et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** L1217 (2001)

107. Mikulskas I et al. *Opt. Mater.* **17** 343 (2001)
108. Исимару А *Распространение и рассеяние волн в случайно-неоднородных средах* (М.: Мир, 1981)
109. Anderson P W *Phys. Rev.* **109** 1492 (1958)
110. Anderson P W *Philos. Mag.* **52** 505 (1985)
111. Kramer B, MacKinnon A *Rep. Prog. Phys.* **56** 1469 (1993)
112. John S, Stephen M J *Phys. Rev. B* **28** 6358 (1983)
113. John S *Phys. Rev. Lett.* **53** 2169 (1984)
114. Sheng P (Ed.) *Scattering and Localization of Classical Waves in Random Media* (World Scientific Ser. on Directions in Condensed Matter Phys., Vol. 8) (Singapore: World Scientific, 1990)
115. Ioffe A F, Regel A R *Prog. Semicond.* **4** 237 (1960)
116. Lagendijk A et al., in *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st Century* (NATO Science Series. Ser. C, Vol. 563, Ed. C M Soukoulis) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001) p. 447
117. Garcia N, Genack A Z *Phys. Rev. Lett.* **66** 1850 (1991)
118. Wiersma D S et al. *Nature* **390** 671 (1997)
119. Scheffold F et al. *Nature* **398** 206 (1999)
120. Seraphin B O et al. (Eds) *Optical Properties of III-V Compounds* (New York: Academic Press, 1967)
121. Schuurmans F J P et al. *Phys. Rev. Lett.* **83** 2183 (1999)
122. Sutherland R L *Handbook on Nonlinear Optics* (Optical Engineering, Vol. 52) (New York: Marcel Dekker, 1996)
123. Бестемьянов К П и др. *Квантовая электрон.* **34** 666 (2004)
124. Golovan L A et al. *Appl. Phys. B* **81** 353 (2005)
125. Johnson P M et al. *Phys. Rev. E* **68** 016604 (2003)
126. Reid M et al. *Phys. Rev. B* **71** 081306(R) (2005)
127. Golovan L A et al. *Appl. Phys. B* **76** 429 (2003)
128. Golovan L A et al. *Appl. Phys. B* **84** 303 (2006)

### Optical properties of porous-system based nanocomposites

**L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov**

*Physics Department, M.V. Lomonosov Moscow State University,*

*Vorob'evy gory, 119992 Moscow, Russian Federation*

*Tel. (7-495) 939-46 57. Fax (7-495) 939-19 44*

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

The optical properties of semiconductor–dielectric and dielectric–dielectric nanocomposites such as porous silicon, gallium phosphide, alumina, and their derivative structures are reviewed. Particular attention is paid to the form birefringence phenomenon due to pore anisotropy. Whether the effective-medium model is valid to describe the optical properties of porous semiconductors is discussed. Light localization effects due to light scattering in inhomogeneous porous media are examined.

PACS numbers: 42.25.Lc, 42.25.Hz, **42.65.–k**, 78.55.Mb

Bibliography — 128 references

*Received 18 October 2006*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **177** (6) 619–638 (2007)

*Physics – Uspekhi* **50** (6) (2007)