

На правах рукописи

Сычев Федор Юрьевич

КОМПОЗИТНЫЕ СТРУКТУРЫ С ФОТОННОЙ  
ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ НА ОСНОВЕ  
ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ И  
НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Специальность **01.04.05** – оптика

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2010

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники Физического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор Акципетров Олег Андреевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Яковлев Владимир Александрович  
Институт спектроскопии РАН (г. Троицк)

кандидат физико-математических наук,  
доцент Шкуринов Александр Павлович  
Физический факультет МГУ

Ведущая организация: Физико-технический институт  
имени А. Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург)

Защита состоится 24 марта 2010 г. в 15 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д501.001.45 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 5 (19 корпус НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ) в ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан 19 февраля 2010 г.

Ученый секретарь совета по защите  
докторских и кандидатских диссертаций Д501.001.45,  
кандидат физико-математических наук

О.М. Вохник

## Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена исследованию круга задач, связанных с получением новых функциональных композитных структур с фотонной запрещенной зоной (ФЗЗ) и комплексному изучению их структурных, оптических и нелинейно-оптических свойств.

В общем случае, под структурами с ФЗЗ подразумевают объекты с изменяющейся в пространстве с периодом порядка длины волны диэлектрической проницаемостью. Периодическое варьирование оптических параметров изменяет спектральную плотность мод электромагнитного поля, что может привести к запрету распространения электромагнитных волн внутри структуры в некотором частотно-угловом диапазоне. Данная область частот получила название фотонной запрещенной зоны, а структуры с ФЗЗ – общее название фотонные кристаллы (ФК). Внесение определенных искажений в периодичность структуры ФК может привести к появлению внутри его ФЗЗ разрешенных мод. Такие ФК имеют название фотоннокристаллических микрорезонаторов (МР), важным свойством которых является пространственная локализация электромагнитного поля с частотой разрешенной моды в области нарушения периодичности. Активные исследования ФК начались с работы [1], в которой автор предложил использовать фотоннокристаллические структуры для повышения эффективности полупроводниковых лазеров и фотогальванических элементов и рассмотрел возможности получения таких структур. К настоящему времени разработаны разнообразные методы получения ФК, их оптические свойства хорошо изучены и они нашли свое применение в оптике, устройствах оптоэлектроники и лазерной технике [2].

Широкие возможности для исследований и разнообразных применений открываются при сообщении структурам с ФЗЗ дополнительных специфических функциональных свойств. “Функциональный” в данном случае означает возможность изменения оптических свойств материала (показателя преломления, коэффициента поглощения, нелинейной восприимчивости и т.п.) каким-либо внешним воздействием (электрическим или магнитным полем, оптическим излучением или изменением температуры). При этом, одной из самых актуальных задач является получение ФК с возможностью перестройки фотонной запрещенной зоны - управляемого изменения её спектральных свойств.

Функциональные свойства структуре с ФЗЗ сообщает материал с соответствующими специфическими свойствами. В некоторых случаях возможно изготовление ФК непосредственно из функционального материала, однако число таких материалов сильно ограничено. Возможно другое решение: фотоннокристаллическая структура формируется материалом, не обладающим необходимой функциональностью, а затем необходимый функциональный материал внедряется в структуру, сообщая ей новые свойства. В результате, такой ФК представляет собой композитную структуру.

В данной работе рассматриваются функциональные композитные структуры с ФЗЗ на основе пористого кремния. Пористый кремний [3] образуется путем электрохимического травления кристаллического кремния и является удобным материалом для формирования одномерных структур с ФЗЗ в оптическом диапазоне. Широкий диапазон параметров электрохимического травления позволяют получать как брэгговские зеркала с высоким коэффициентом отражения, которые затем можно комбинировать с другими материалами, так и структуры с ФЗЗ, поры которых возможно заполнить функциональным материалом. При этом процедура формирования структур из пористого кремния относительно проста, имеет хорошую воспроизводимость и предсказуемость. Все это делает пористый кремний привлекательным материалом для разработки новых композитных структур.

В работе изучаются как оптические свойства композитных структур на основе пористого кремния, характеризующие особенности их ФЗЗ, так и нелинейно-оптические свойства. С фундаментальной точки зрения интерес к нелинейно-оптическим свойствам продиктован возможностью получения новой информации о строении и свойствах материалов. Их изучение имеет и практическое значение, например, для получения эффективной генерации излучения на суммарной частоте или для изготовления устройств, основанных на эффектах самофокусировки и самоограничения интенсивности излучения.

Целью диссертационной работы является разработка методов изготовления композитных структур с фотонной запрещенной зоной на основе пористого кремния и исследование их оптических и нелинейно-оптических свойств – генерации второй и третьей оптических гармоник, гиперрэлеевского рассеяния, эффекта светового самовоздействия.

Актуальность работы определяется интересом к созданию новых типов фотоннокристаллических структур и всестороннему их исследованию, в том числе для реализации возможности их практического использования в устройствах фотоники. Большое количество исследований, проведенных за последнее десятилетие, было ориентировано прежде всего на изучение уникальных оптических свойств фотоннокристаллических структур и взаимного влияния на них материала структуры. При этом большой класс материалов, из которых нельзя непосредственно сформировать структуру с ФЗЗ, преимущественно остается за пределами исследований. В работе решаются актуальные вопросы возможности сочетания свойств функциональных материалов и фотоннокристаллических свойств в перспективных композитных фотоннокристаллических структурах, а также изучение их взаимного влияния и наблюдение новых эффектов.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- отработана методика и изготовлены образцы одномерных фотоннокристаллических структур на основе пористого кремния со средним диаметром пор до 90 нм, имеющие ФЗЗ в оптическом диапазоне длин волн, перспективные для получения композитных фотоннокристаллических структур;
- обнаружено и систематически исследовано гиперрелеевское рассеяние на частоте второй гармоники в МР моде фотоннокристаллического микрорезонатора на основе пористого кремния;
- впервые получены и исследованы композитные фотоннокристаллические микрорезонаторы на основе пористого кремния и сегнетоэлектрика нитрита натрия, обладающие свойством температурной перестройки положения МР моды и ФЗЗ;
- впервые методом генерации второй оптической гармоники наблюдался сегнетоэлектрический фазовый переход нитрита натрия в объеме тонкой пленки пористого кремния со средним диаметром пор 90 нм;
- впервые получены и исследованы композитные фотоннокристаллические микрорезонаторы с брэгговскими зеркалами на основе пористого кремния и с МР слоем на основе нелинейного полимера.

Практическая ценность работы заключается в экспериментальной демонстрации возможности использования кремниевых микроструктур в такой активно развивающейся области как фотоника. Развитие методов получения функциональных композитных кремниевых структур и исследование их оптических и нелинейно-оптических свойств позволяют ответить на важные вопросы о жизнеспособности кремниевых устройств фотоники, их потенциальных возможностях и перспективах дальнейшего развития.

Достоверность и надежность результатов обеспечена применением набора взаимно-дополняющих экспериментальных методик, а так же детальным анализом физических явлений и процессов, определяющих оптические свойства исследуемых структур. В значительной степени достоверность полученных результатов подтверждается хорошим согласием между экспериментально полученными данными и значениями, рассчитанными в рамках общепринятых физических моделей.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Метод электрохимического травления позволяет изготавливать одномерные фотоннокристаллические структуры с ФЗЗ в оптическом диапазоне на основе пористого кремния с размером пор в десятки нанометров, что позволяет использовать их как матрицы для композитных ФК.
2. Генерация второй оптической гармоники в фотоннокристаллических микрорезонаторах на основе пористого кремния с размером пор в десятки нанометров наблюдается в форме гиперрелеевского рассеяния.
3. В фотоннокристаллических структурах на основе пористого кремния и сегнетоэлектрика нитрита натрия достигается спектральный сдвиг ФЗЗ и МР моды, индуцированный температурой.
4. Методом генерации второй оптической гармоники наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход нитрита натрия в объеме тонкой пленки пористого кремния.
5. Композитные фотоннокристаллические микрорезонаторы с брэгговскими зеркалами на основе пористого кремния и с МР слоем из нелинейного полимера обладают параметрами ФЗЗ не хуже, чем анало-

гичные структуры целиком из пористого кремния, и демонстрируют значительное усиление нелинейно-оптических свойств.

Апробация результатов работы проводилась на конференциях: Международное рабочее совещание “Нанопотоника - 2004”, Нижний Новгород, Россия, март 2004; Международная конференция “Smart Structures and Materials 2005”, Сан Диего, США, март 2005; Международная конференция “International Conference on Coherent and Nonlinear Optics” (ICONO), Санкт-Петербург, Россия, май 2005; X симпозиум “Нанопотоника и наноэлектроника”, Нижний Новгород, Россия, март 2006; Международная конференция “International Conference on Coherent and Nonlinear Optics” (ICONO), Минск, Белоруссия, май 2007; Международная конференция “Microtechnologies for the New Millennium” (MNM), Маспаломас, Испания, май 2007; XII симпозиум “Нанопотоника и наноэлектроника”, Нижний Новгород, Россия, март 2008. По материалам диссертации опубликовано 6 печатных работ.

Личный вклад автора: все результаты диссертации получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

Структура и объем работы: диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

## **Содержание диссертации**

Во Введении показана актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, приведено краткое содержание работы по главам.

Глава I представляет собой обзор литературы, в котором описаны основные свойства структур с фотонной запрещенной зоной и пористого кремния. В параграфе 1 приведены основы теории распространения электромагнитных волн в структурах с периодической модуляцией диэлектрической проницаемости, рассмотрены основные оптические и нелинейно-оптические свойства структур с фотонной запрещенной зоной, описаны основные методы изготовления таких структур, а также приведены основные существующие на сегодняшний день методы изготовления функциональных структур с ФЗЗ и направления их развития. Параграф 2 посвящен пористому кремнию, приведено описание технологии его изготовления методом электрохимического

травления и зависимости его морфологии от параметров травления, описание технологии изготовления структур с фотонной запрещенной зоной на его основе, а также приведены основные оптические и нелинейно-оптические свойства пористого кремния. В параграфе 3 описаны основные использовавшиеся в работе экспериментальные установки.

Глава II “Композитные структуры с фотонной запрещенной зоной на основе макропористого кремния” посвящена разработке метода изготовления одномерных функциональных композитных структур с ФЗЗ в оптическом диапазоне на основе пористого кремния. В основе метода лежит изготовление фотоннокристаллической матрицы на основе пористого кремния и внедрение функционального материала в его поры, что приводит к сочетанию в получаемой композитной структуре ФЗЗ исходной матрицы и функциональных свойств внедряемого материала.

При решении этой задачи в первую очередь была разработана технология изготовления подходящей одномерной пористой фотоннокристаллической матрицы, чему посвящен параграф 1 данной главы. Такая матрица должна удовлетворять двум условиям: во-первых иметь выраженную фотонную запрещенную зону, во-вторых обеспечивать возможность внедрения в ее поры какого-либо материала. Одновременное выполнение этих двух условий затруднительно, поскольку для эффективного внедрения материала диаметр пор структуры должен быть как можно большим, тогда как для обеспечения оптической однородности пористой структуры и существования ФЗЗ диаметр пор должен быть много меньше длины волны излучения. В результате исследования зависимости морфологии и параметров пористого кремния от условий электрохимического травления была разработана технология получения компромиссной структуры на основе пористого кремния n-типа со средним диаметром пор от 50 до 90 нм, обеспечивающей одновременное удовлетворительное выполнение предъявляемых к фотоннокристаллической матрице условий. Выбранные морфология и диаметр пор обеспечивают возможность внедрения какого-либо материала, при этом диаметр пор значительно меньше длин волн излучения оптического диапазона, что позволяет получить структуру с удовлетворительными фотоннокристаллическими свойствами. Изготовленный по разработанной технологии фотонный кристалл был изучен методом электронной растровой микроскопии, исследо-



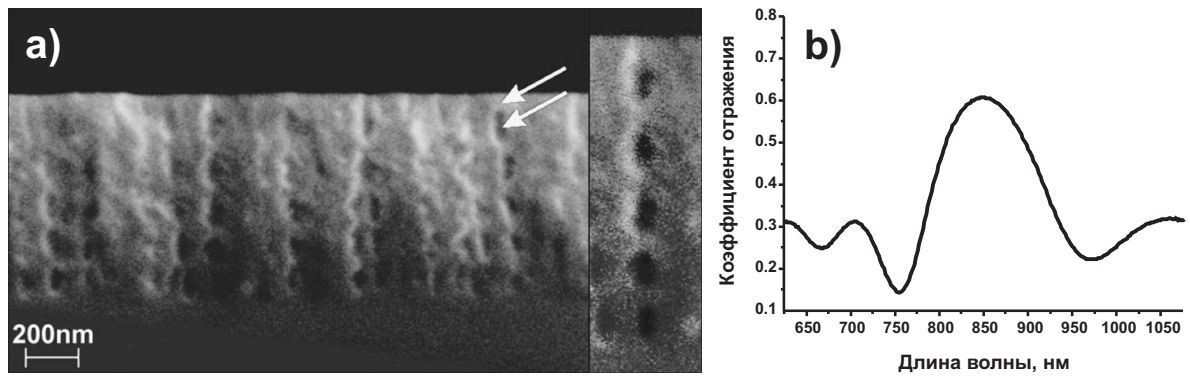


Рис. 1: **a)** SEM изображение скола одномерного фотонного кристалла на основе пористого кремния. Фотонный кристалл состоит из 10 слоев с чередующимися пористостями, диаметр пор в низкопористых слоях составляет 50 нм, в высокопористых – 90 нм; первые два слоя отмечены стрелками. На вставке - увеличенное отдельной поры. **b)** Спектр отражения такого фотонного кристалла.

ваны спектры отражения и генерация второй оптической гармоники. Полученные данные продемонстрировали характерные фотоннокристаллические свойства. На рисунке 1 приведено изображение скола такого фотонного кристалла, состоящего из 10 слоев, а также типичный спектр отражения.

Изготовление функциональной композитной структуры с ФЗЗ на основе пористой фотоннокристаллической матрицы описан в параграфе 2 данной главы. В качестве функционального материала был выбран сегнетоэлектрик нитрит натрия ( $\text{NaNO}_2$ ). Интерес к данному материалу обусловлен двумя факторами. Во-первых, величина некоторых оптических параметров сегнетоэлектриков значительно меняется при изменении температуры. К таким параметрам относится, например, квадратичная восприимчивость, что может быть использовано для получения композитной структуры с ФЗЗ с температурно-зависимыми нелинейно-оптическими свойствами. В ряде работ (например, [4]) было обнаружено, что показатель преломления исследуемого сегнетоэлектрика также чувствителен к температуре, данное свойство открывает путь для получения ФК с температурно-перестраиваемой ФЗЗ. Во-вторых, нитрит натрия растворим в воде, что дает возможность его введения в пористую структуру в виде раствора. Температура фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик  $\text{NaNO}_2$  (температура Кюри) равна  $164^\circ\text{C}$ , показатель преломления 1.45, температура плавления  $271^\circ\text{C}$ . В качестве фотоннокристаллической матрицы был выбран фотоннокристаллический мик-

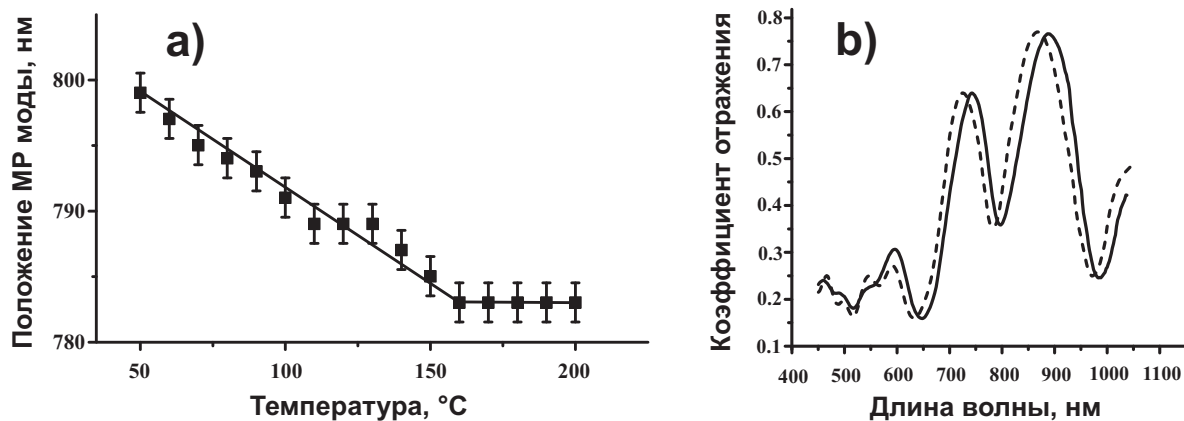


Рис. 2: **a)** Зависимость от температуры спектрального положения микрорезонаторной моды композитного фотоннокристаллического микрорезонатора на основе пористого кремния с сегнетоэлектриком  $\text{NaNO}_2$ . **b)** Спектры отражения такого микрорезонатора при  $50^\circ\text{C}$  (сплошная линия) и при  $160^\circ\text{C}$  (штриховая линия).

рорезонатор (MP), такая структура удобна для изучения динамики оптических свойств по положению MP моды, кроме этого, представляет интерес усиление связанных с функциональным материалом оптических эффектов вследствие локализации поля накачки в MP слое.

Разработанная процедура заполнения пористой фотоннокристаллической матрицы нитритом натрия позволила получить композитную структуру со степенью заполнения до 20%. Оптические свойства полученного композитного фотоннокристаллического микрорезонатора были изучены в диапазоне температур  $25\text{-}200^\circ\text{C}$ . Обнаружено, что при увеличении температуры спектральное положение MP моды  $\lambda_{MC}$  и ФЗЗ смещается в сторону коротких длин волн. При этом, в диапазоне  $25\text{-}50^\circ\text{C}$  зависимость  $\lambda_{MC}(T)$  является нелинейной и необратимой, что связывается с сорбцией/десорбцией паров воды нитритом натрия. В диапазоне  $50\text{-}160^\circ\text{C}$  (рисунок 2а) зависимость  $\lambda_{MC}(T)$  имеет линейный характер, изменение положения MP моды составляет 15 нм. Дальнейшее увеличение температуры не влияет на положение  $\lambda_{MC}$ . Спектры отражения композитного микрорезонатора при температурах  $50^\circ\text{C}$  и  $160^\circ\text{C}$  приведены на рисунке 2б. Зависимость спектральных свойств композитного микрорезонатора от температуры связывается с зависимостью диэлектрической проницаемости  $\text{NaNO}_2$  от температуры, вследствие изменения его кристаллической структуры.

Также были изучены нелинейно-оптические свойства нитрита натрия в

объеме пористой структуры, а именно, изучен сегнетоэлектрический фазовый переход методом генерации отраженной второй гармоники (ВГ), используя установку на основе АИГ:Nd<sup>3+</sup> лазера с длиной волны 1064 нм. Была изготовлена композитная пленка с NaNO<sub>2</sub> на основе пористого кремния, в которой наблюдалась зависимость интенсивности генерации ВГ от температуры. В области 25-140°C обнаружено монотонное уменьшение интенсивности ВГ, а в области 150°C – спадание до нуля, что обусловлено сегнетоэлектрическим фазовым переходом NaNO<sub>2</sub>. В области фазового перехода интенсивность ВГ зависит от температуры по закону  $I_{2\omega} \sim P_{sp}^2 \sim (T_C - T)$ , где  $P_{sp}$  – величина спонтанной поляризации,  $T_C$  – температура Кюри. Из экспериментальных зависимостей определено значение  $T_C = 154^\circ\text{C}$ . Уменьшение температуры Кюри на 10°C по сравнению с микрокристаллическим NaNO<sub>2</sub> связывается с размерными эффектами в нанокристаллитах нитрита натрия [5].

Глава III “Исследование генерации второй и третьей оптических гармоник в фотоннокристаллических микрорезонаторах на основе макропористого кремния” посвящена изучению нелинейно-оптических свойств композитного фотоннокристаллического микрорезонатора на основе пористого кремния и нитрита натрия и сравнение их со свойствами фотоннокристаллического микрорезонатора на основе пористого кремния.

В параграфе 1 данной главы приведено краткое описание явления гиперрелеевского рассеяния света – генерации диффузного и деполяризованного излучения оптической гармоники.

В параграфе 2 описаны изученные образцы: были изготовлены образцы композитного фотоннокристаллического микрорезонатора с NaNO<sub>2</sub> и эквивалентный его исходной матрице микрорезонатор только на основе пористого кремния, имеющие МР моду в области 1064-1100 нм. Для нелинейно-оптических экспериментов использовалась установка на основе импульсного АИГ:Nd<sup>3+</sup> лазера с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса около 15 нс и средней энергией в импульсе около 20 мДж. Данным исследованиям посвящены параграфы 3 и 4. Была изучена генерация второй и третьей оптических гармоник в пространстве волновых векторов. Наблюдалось, что интенсивность генерации ВГ в микрорезонаторной моде превышает интенсивность сигнала в запрещенной зоне в кремниевом МР – в 10 раз, в композитном МР – в 5 раз. Аналогично, интенсивность генерации ТГ в микро-

резонаторной моде превышает интенсивность сигнала в запрещенной зоне в кремниевом МР – в 12 раз, в композитном МР – в 10 раз.

Проведен анализ поляризации излучения ВГ и ТГ при генерации в МР моде для обоих образцов. Обнаружено, что при генерации ВГ в кремниевом МР излучение полностью деполаризовано, тогда как в композитном МР излучение является частично поляризованным. При генерации ТГ в МР моде излучение является полностью поляризованным для обоих образцов. Проведено измерение индикатрис рассеяния излучения ВГ и ТГ при генерации в МР моде для обоих образцов. Обнаружено, что генерация ВГ в кремниевом МР имеет диффузный характер, что проявляется в отсутствии зеркального пика ВГ. В композитном МР при генерации ВГ наблюдается как диффузная составляющая излучения, так и генерация ВГ в зеркальном направлении. Генерация ТГ для обоих образцов наблюдается в виде узких зеркальных пиков, угловая ширина которых сравнима с апертурой использовавшегося ФЭУ.

Параграф 5 посвящен анализу полученных данных. При генерации излучения ВГ и ТГ в микрорезонаторной моде вследствие эффекта локализации поля накачки можно считать, что основной вклад в генерацию вносят квадратичная и кубичная поляризации, наведенные в МР слое, поэтому для простоты можно принять, что в нем сосредоточены нелинейно-оптические свойства структуры. Для рассматриваемых образцов нелинейную поляризацию в МР слое можно разделить на следующие составляющие: поляризация  $\mathbf{P}_n$  в объеме кремния, поляризация  $\mathbf{P}'_n$  в объеме заполняющего поры нитрита натрия (только в случае композитного МР) и поверхностная поляризация  $\mathbf{S}_n$  (дипольный момент единицы площади) стенок пор. Здесь индекс принимает значения  $n=2, 3$ , где 2 и 3 обозначают квадратичную и кубичную нелинейность соответственно. На основе полученных данных были сделаны следующие заключения.

*Генерация ВГ в кремниевом микрорезонаторе.* В этом случае вклад поверхностной дипольной поляризации  $\mathbf{S}_2$  преобладает над вкладом объемной квадрупольной поляризации  $\mathbf{P}_2$  от объема кремния. Величина  $\mathbf{S}_2$  не имеет регулярной компоненты  $\langle \mathbf{S}_2 \rangle = 0$  вследствие того, что в плоскости распределение пор является статистически изотропным, а также статистически изотропным является случайное отклонение формы поперечного сечения пор от осесимметричной. Такое распределение источников  $\mathbf{S}_2$  приводит к генерации

диффузного и деполяризованного излучения ВГ – наблюдается гиперрэлееское рассеяние. Из индикатрисы рассеяния сделана оценка корреляционной длины  $l_{corr}$ , характеризующей размер области, в пределах которого нелинейные источники излучают когерентно. Данная величина составляет  $l_{corr} \approx 80$  нм, что хорошо согласуется со средним диаметром пор МР слоя 90 нм.

*Генерация ВГ в композитном микрорезонаторе.* Нитрит натрия при температурах ниже температуры Кюри является нецентросимметричным материалом, поэтому основной вклад в генерацию излучения ВГ в композитном микрорезонаторе вносит объемная дипольная поляризация  $\mathbf{P}'_2$ . Вследствие особенностей технологии изготовления композитной структуры, при формировании кристаллитов нитрита натрия имеется выделенное направление – направление пор, т.е. нормальное поверхности образца. Это дает наличие ненулевой регулярной компоненты  $\langle \mathbf{P}'_2 \rangle$ , которая является источником генерации зеркально направленного и поляризованного излучения ВГ. Одновременно с этим, как и в случае кремниевого МР, имеет место диффузное излучение ВГ, обусловленное источниками  $\mathbf{S}_2$ . Анализ индикатрисы рассеяния дает два масштаба корреляционной длины, один из которых  $l_{corr} \approx 80$  нм связан с источниками  $\mathbf{S}_2$ , другой  $L_{corr} \approx 3.4$  мкм связан с источниками  $\mathbf{P}'_2$  и характеризует область в пределах которой нанокристаллиты  $\text{NaNO}_2$  излучают когерентно.

*Генерация третьей гармоники в кремниевом микрорезонаторе.* В этом случае регулярная компонента  $\langle \mathbf{P}_3 \rangle$  дипольной кубической поляризации объема кремния является основным источником излучения ТГ, которое является поляризованным и зеркально направленным.

*Генерация третьей гармоники в композитном микрорезонаторе.* В этом случае регулярные компоненты  $\langle \mathbf{P}_3 \rangle$  и  $\langle \mathbf{P}'_3 \rangle$  дипольных кубических поляризаций объемов кремния и нитрита натрия дают сравнимые вклады в генерацию излучения ТГ, которое является поляризованным и зеркально направленным.

Глава IV “Композитные фотоннокристаллические микрорезонаторы на основе мезопористого кремния и полимера полиметилметакрилат” посвящена разработке еще одного нового метода изготовления функциональных композитных структур с ФЗЗ. Предложенная структура представляет собой

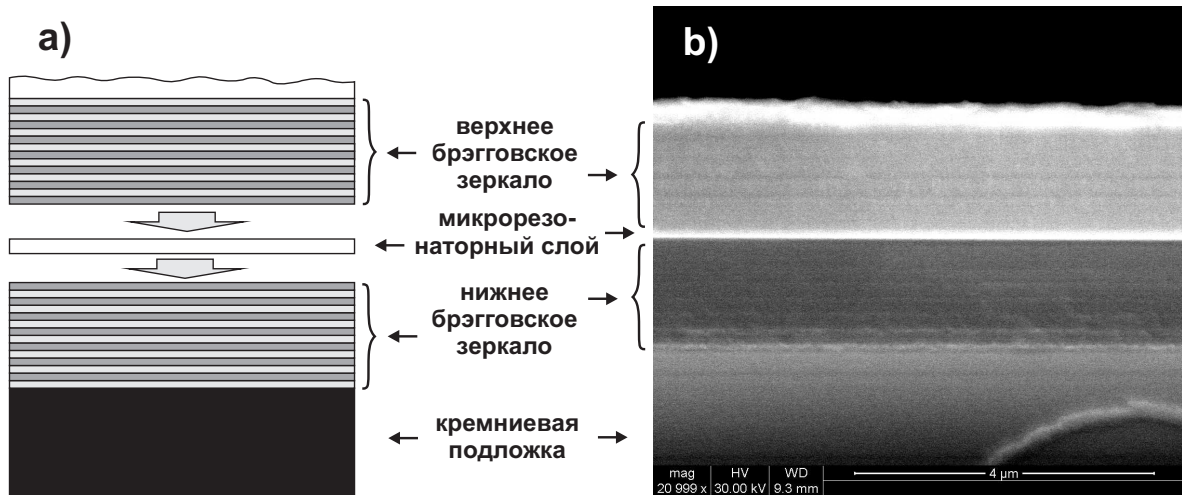


Рис. 3: а) Схема одномерного композитного фотоннокристаллического микрорезонатора с МР слоем из функционального материала. Нижнее зеркало – ФК из 7 пар слоев ПК на подложке; на нем сформирован слой функционального материала; сверху размещается верхнее зеркало – ФК из 7 пар слоев ПК, отделенный от подложки. б) SEM изображение скола такого микрорезонатора с МР слоем из полимера ПММА-DR1.

одномерный фотоннокристаллический микрорезонатор, зеркалами которого служат фотонные кристаллы из пористого кремния, а микрорезонаторным слоем - функциональный материал. Благодаря сочетанию с микрорезонаторными свойствами, эффекты, связанные со свойствами функционального материала, могут получить значительное усиление вследствие эффекта локализации поля в МР слое. Кроме этого, управляемое изменение оптических свойств функционального материала открывает путь к управлению спектральными свойствами МР моды такой композитной структуры.

Данный метод основывается на технологии получения путем центрифугирования тонких пленок материалов с нанометровой точностью. В качестве таких материалов могут быть использованы золь-гель материалы, различные полимеры или полимерные композиты. В работе использовался оптически нейтральный полимер полиметилметакрилат (ПММА) с красителем “Disperse Red 1” (DR1), обладающим значительной кубичной нелинейностью в оптическом диапазоне  $\chi^{(3)}$  до  $10^{-15} \text{ м}^2/\text{В}^2$ . Описанию основных свойств полимера ПММА и красителя DR1 посвящены параграфы 1 и 2.

В параграфе 3 изложена процедура изготовления композитной структуры. Фотоннокристаллические зеркала изготавливались из пористого крем-

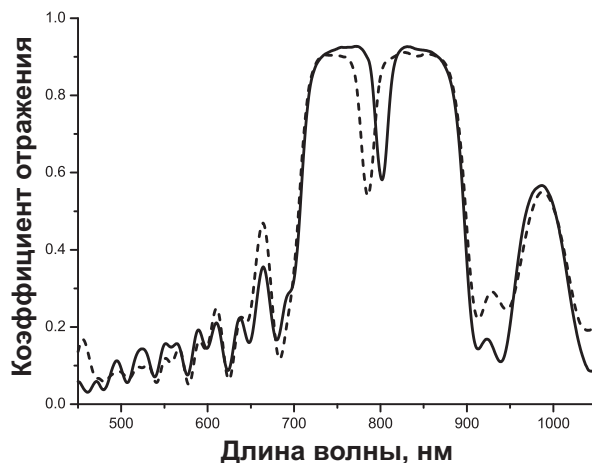


Рис. 4: Спектр отражения композитного фотоннокристаллического микрорезонатора с брэгговскими зеркалами на основе пористого кремния и с МР слоем из полимера ПММА с красителем DR1 (сплошная линия). Также приведен спектр отражения аналогичного по структуре микрорезонатора полностью на основе пористого кремния (штриховая линия).

ния с характерным диаметром пор менее 10 нм, который в оптическом диапазоне обладает высокой оптической однородностью и позволяет получать структуры с шириной ФЗЗ более 200 нм и коэффициентом отражения в ФЗЗ более 95%. На рисунке 3а приведена схема структуры. Нижнее брэгговское зеркало состоит из 7 пар слоев пористого кремния на кремниевой подложке и имеет ФЗЗ в области длин волн 700-900 нм. На этот фотонный кристалл методом центрифугирования наносится слой полимерного композита ПММА/DR1 с оптической толщиной  $400 \pm 10$  нм для обеспечения спектрального положения МР моды около 800 нм. Затем, на слое полимерного композита размещается верхнее брэгговское зеркало, представляющее собой фотонный кристалл из 7 пар слоев пористого кремния, отделенный от подложки, и имеющий ФЗЗ также в области 700-900 нм. Изображение скола изготовленного микрорезонатора, полученное при помощи сканирующего электронного микроскопа (рисунок 3б) демонстрирует высокое качество структуры, без дефектов и искажений. На рисунке 4 приведен спектр отражения композитного микрорезонатора, где для сравнения также приведен спектр микрорезонатора аналогичной структуры целиком из пористого кремния.

Краситель DR1 сообщает изготовленной композитной структуре нелинейно-оптические свойства, а именно кубическую нелинейность. Изучение

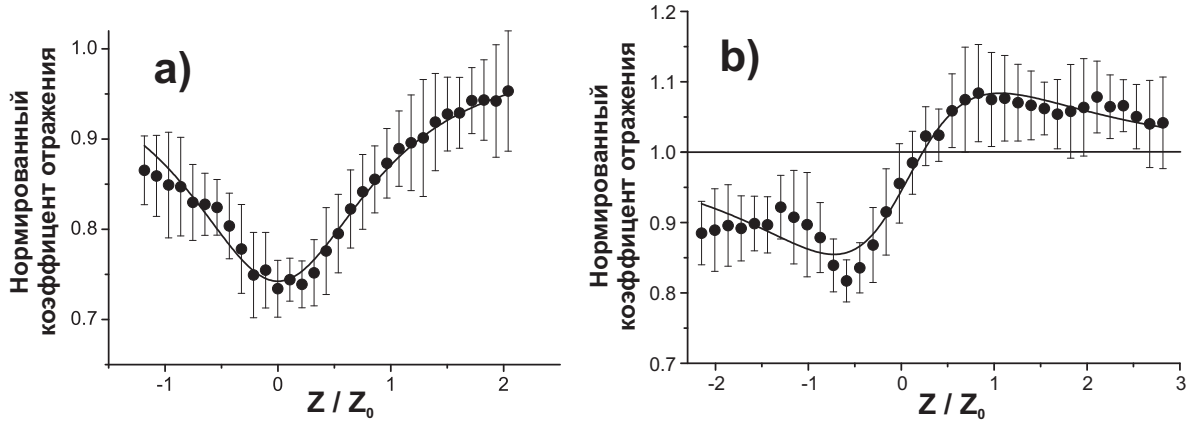


Рис. 5: **a)** Нормированная зависимость коэффициента отражения при безапертурном  $z$ -сканировании, демонстрирующая нелинейное поглощение. **b)** Нормированная зависимость коэффициента отражения при апертурном  $z$ -сканировании, демонстрирующая нелинейное преломление. Линиями проведены теоретические аппроксимации.

этих свойств, чему посвящен параграф 4, проводилось методом  $z$ -сканирования, позволяющим измерить величины нелинейного преломления  $n_2$  и нелинейного поглощения  $\beta$ , непосредственно связанных с  $\text{Re } \chi^{(3)}$  и  $\text{Im } \chi^{(3)}$  [6]. Эксперименты осуществлялись на лазерной установке с перестраиваемой длиной волны на основе параметрического генератора света, с перестройкой длины волны в диапазоне длин волн 450-1000 нм, длительностью импульса около 15 нс и средней энергией в импульсе около 7 мкДж. Была реализована схема  $z$ -сканирования на отражение, при котором образец зафиксирован, а сканирование осуществляется путем перемещения собирающей линзы вдоль оптической оси  $z$ , угол падения при этом составлял  $7^\circ$ . Отраженное от образца излучение регистрировалось фотодиодом, перед которым в случае апертурного  $z$ -сканирования устанавливалась диафрагма, в случае безапертурного  $z$ -сканирования диафрагма отсутствовала. Изучение нелинейно-оптических свойств композитного микрорезонатора проводилось на длине волны МР моды. Нормирование производилось на аналогичные зависимости, полученные для пластинки кремния.

На рисунке 5а приведена зависимость нормированного коэффициента отражения при безапертурном  $z$ -сканировании. По оси абсцисс отложено расстояние  $z$  от образца до фокуса линзы, нормированное на дифракционную длину пучка лазерного излучения  $z_0 = \pi w_0^2 / \lambda$ , где  $w_0$  – диаметр пучка в фо-



кусе линзы,  $\lambda$  - длина волны излучения. Аппроксимация экспериментальных данных теоретической зависимостью дает оценку нелинейного поглощения  $\beta \approx 2 \times 10^{-3}$  см/Вт. На рисунке 5b приведена зависимость нормированного коэффициента отражения при апертурном z-сканировании. В этом случае аппроксимация экспериментальных данных теоретической зависимостью дает оценку нелинейного преломления  $n_2 \approx 2 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/Вт. Аналогичные измерения, проведенные для пленки ПММА/DR1 (с равной МР слою толщиной) на кремниевой подложке не показали ни нелинейного поглощения, ни нелинейного преломления. Данный факт позволяет утверждать, что в микрорезонаторной структуре имеет место усиление данных эффектов по меньшей мере на два порядка.

В Заключении сформулированы основные результаты, полученные в диссертационной работе.

## Основные результаты работы

1. Разработан метод получения фотоннокристаллических матриц для изготовления композитных функциональных одномерных фотонных кристаллов и микрорезонаторов с фотонной запрещенной зоной в оптическом диапазоне. Матрицы изготавливаются на основе пористого кремния n-типа со средним диаметром пор до 90 нм, что, с одной стороны, обеспечивает возможность эффективного внедрения функциональных материалов в пористую структуру, с другой - обеспечивает удовлетворительную оптическую однородность структуры в необходимом диапазоне длин волн. Полученные фотоннокристаллические матрицы демонстрируют характерные для одномерных фотонных кристаллов оптические свойства.

Образцы матриц фотоннокристаллических микрорезонаторов на основе пористого кремния n-типа со средним размером пор от 50 до 90 нм исследованы методом нелинейной спектроскопии второй и третьей оптических гармоник в k-пространстве. В микрорезонаторной моде интенсивность генерации второй и третьей гармоник превышает интенсивность сигнала в запрещенной зоне в 10 и 12 раз соответственно. Генерация второй гармоники наблюдается в форме гиперрэлеевского рассеяния, основной вклад в генерацию вносят дипольные источники на поверхности пор, распределение дипольных моментов нелинейной поляризации не имеет регулярной компо-

ненты. Из анализа индикатрисы рассеяния определено значение корреляционной длины нелинейных источников, равное 80 нм. Излучение третьей гармоники зеркально направлено и поляризовано, основной вклад в генерацию вносят дипольные источники в объеме кремния, флуктуационная компонента распределения дипольных моментов нелинейной поляризации пренебрежимо мала.

2. Разработан метод изготовления композитных структур на основе фотоннокристаллических матриц пористого кремния и сегнетоэлектрика нитрита натрия, обладающих температурно-перестраиваемой фотонной запрещенной зоной. Для композитного фотоннокристаллического микрорезонатора температурный сдвиг фотонной запрещенной зоны и микрорезонаторной моды превышает 30 нм при изменении температуры от 25°C до 160°C. В диапазоне от 50°C до 160°C сдвиг составляет 15 нм линейно по температуре (0.14 нм/°C), обратим и обусловлен температурным изменением показателя преломления нитрита натрия. В диапазоне от 25°C до 50°C сдвиг в значительной мере обусловлен десорбцией воды.

Методом генерации отраженной второй оптической гармоники обнаружен и исследован сегнетоэлектрический фазовый переход в композитных сегнетоэлектрических пористых пленках и фотоннокристаллических микрорезонаторах на основе матриц пористого кремния и нитрита натрия. Температура Кюри композитного материала составляет 154°C, что на 10°C меньше чем у микрокристаллического нитрита натрия. Уменьшение температуры Кюри обуславливается размерными эффектами в нанокристаллах нитрита натрия в порах структуры.

Образцы композитных фотоннокристаллических микрорезонаторов исследованы методом нелинейной спектроскопии второй и третьей оптических гармоник в  $k$ -пространстве. В микрорезонаторной моде интенсивность генерации второй и третьей гармоник превышает интенсивность сигнала в запрещенной зоне в 5 и 10 раз соответственно. В излучении второй гармоники наблюдается как зеркальная поляризованная, так и диффузная деполаризованная компоненты. Основной вклад в генерацию вносят дипольные источники на поверхности пор кремния и в объеме сегнетоэлектрика, распределение дипольных моментов нелинейной поляризации имеет регулярную и флуктуационную компоненты. Индикатриса рассеяния демонстриру-

ет существование двух масштабов неоднородностей нелинейных источников с корреляционными длинами 80 нм и 3.4 мкм. Излучение третьей гармоники зеркально направлено и поляризовано, основной вклад в генерацию вносят дипольные источники в объемах кремния и сегнетоэлектрика, флуктуационная компонента распределения дипольных моментов нелинейной поляризации пренебрежимо мала.

3. Предложен и разработан метод изготовления функциональных композитных одномерных фотоннокристаллических микрорезонаторов с брэгговскими зеркалами на основе чередующихся слоев пористого кремния р-типа и микрорезонаторным слоем на основе функционального полимерного материала. Параметры фотонной запрещенной зоны полученных композитных структур не уступают структурам из пористого кремния - коэффициент отражения в запрещенной зоне более 95%, добротность микрорезонаторной моды более 50.

Методом z-сканирования исследованы кубичные нелинейно-оптические свойства композитных микрорезонаторов с микрорезонаторным слоем на основе полимера полиметилметакрилат и красителя “дисперсный алый” (Disperse Red 1). Определены эффективные значения нелинейного поглощения и нелинейного преломления, которые составили  $2 \times 10^{-3}$  см/Вт и  $2 \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/Вт соответственно, что более чем на 2 порядка превышает значения этих величин для эквивалентной полимерной пленки с красителем.

### Список работ, опубликованных по теме диссертации

1. T. V. Murzina, F. Yu. Sychev, E. M. Kim, E. I. Rau, S. S. Obydena, O. A. Aktsipetrov, M. A. Bader, G. Marowsky, One-dimensional photonic crystals based on porous n-type silicon // J. Appl. Phys. **98**, 123702 (2005)
2. Ф. Ю. Сычев, Т. В. Мурзина, Е. М. Ким, О. А. Акципетров, Сегнетоэлектрические фотонные кристаллы на основе наноструктурированного цирконата-титаната свинца // ФТТ **47**, 144 (2005)
3. T. V. Murzina, F. Yu. Sychev, I. A. Kolmychek, O. A. Aktsipetrov, Tunable ferroelectric photonic crystals based on porous silicon templates infiltrated by sodium nitrite // Appl. Phys. Lett. **90**, 161120 (2007)

4. Ф. Ю. Сычев, Р. В. Капра, И. А. Мошина, А. А. Ежов, Т. В. Мурзина, О. А. Аксипетров, С. Ф. Каплан, Д. А. Курдюков, В. Г. Голубев, М. А. Бадер, Г. Маровский, Наноструктурированные одномерные и трехмерные магнитофотонные кристаллы на основе пористого кремния и искусственных опалов // Известия РАН, серия физическая **71**, 29 (2007)
5. T. V. Murzina, I. A. Kolmychek, A. I. Maidykovski, A. A. Nikulin, F. Yu. Sychev, O. A. Aktsipetrov, Second- and third-harmonic generation and hyper-Rayleigh scattering in porous-silicon-based photonic microcavities // Opt. Lett. **33**, 2581 (2008)
6. F. Yu. Sychev, I. E. Razdolski, T. V. Murzina, O. A. Aktsipetrov, T. Trifonov, S. Cheylan, Vertical hybrid microcavity based on a polymer layer sandwiched between porous silicon photonic crystals// Appl. Phys. Lett. **95**, 163301 (2009)

## Список литературы

- [1] E. Yablonovitch, Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 58, p. 2059.
- [2] J. Joannopoulos, R. Meade, J. Winn, *Photonic Crystals: Molding the Flow of Light.* – Prinston: Prinston University Press, 1995.
- [3] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, G. Hasse, Formation and application of porous silicon // *Mater. Sci. and Eng.* – 2002. – Vol. 39, p. 93–141.
- [4] O. A. Aktsipetrov, G. Kh. Kitaeva, A. N. Penin., Studying of ferroelectric phase transition in KDP by means of spontaneous parametric light scattering // *Sov. Phys. Solid State* – 1977. – Vol. 19, p. 582–585.
- [5] A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov, N. M. Okuneva, A. A. Naberezhnov, S. B. Vakhrushev, I.V. Golosovsky, A. I. Kurbakov, Temperature evolution of sodium nitrite structure in a restricted geometry // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 89, p. 175503.
- [6] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, D. J. Hagan T.-H. Wei, E. W . Van Stryland, Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam // *IEEE J. Quant. El.* – 1990. – Vol. 26, p. 760–769.

Подписано к печати 16.02.10  
Тираж 100 Заказ 19

Отпечатано в отделе оперативной печати  
физического факультета МГУ