на правах рукописи

Федянин Андрей Анатольевич

СПЕКТРОСКОПИЯ ВТОРОЙ И ТРЕТЬЕЙ ОПТИЧЕСКИХ ГАРМОНИК КРЕМНИЕВЫХ НАНОСТРУКТУР, ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И МИКРОРЕЗОНАТОРОВ

Специальность 01.04.21 - лазерная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

Москва - 2009

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

Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор Конов Виталий Иванович,
	доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, профессор Сибельдин Николай Николаевич,
	доктор физико-математических наук, профессор Желтиков Алексей Михайлович

Ведущая организация:

Российский научный центр "Курчатовский институт"

Защита состоится "____" июня 2009 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета Д501.001.31 при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, ул. Академика Хохлова, дом 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомится в библиотеке физического факультета МГУ.

Автореферат разослан "____" мая 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д501.001.31, доцент

Т.М. Ильинова

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию спектрального поведения квадратичного и кубичного нелинейно-оптического отклика поверхности кремния и границы раздела кремний - диоксид кремния, а также кремниевых микроструктур - периодических квантовых ям кремний-диоксид кремния, кремниевых наночастиц, фотонных кристаллов и микрорезонаторов. Одной из основных задач диссертации является разработка систематического подхода для исследования резонансного поведения второй и третьей оптических гармоник, обусловленного сингулярностями в плотностях состояний электронной зонной структуры кристаллического и мезопористого кремния, а также фотонной зонной структуры фотонных кристаллов и микрорезонаторов.

Явление генерации второй оптической гармоники (ВГ) было экспериментально обнаружено сразу же после создания первого лазера и очень скоро нашло применение в оптике для оптического удвоения частоты. В 60-х годах в работах Н. Бломбергена и Р. Хохлова была показана чувствительность параметров излучения ВГ к особенностям среды: структуре, симметрии, наличию электрического поля и т.п. Эти работы можно считать основой создания нелинейнооптической методики диагностики среды. Между тем, эффективность генерации ВГ в большинстве материалов крайне мала и составляет в зависимости от материала и геометрии наблюдения величины в диапазоне от 10⁻¹³ до 10⁻¹⁸. Высокая эффективность удвоителей частоты (до 80%) достигается за счет явления фазового синхронизма, что экспериментально реализуемо в крайне ограниченном числе экспериментальных ситуаций и требует специального подбора дисперсии нелинейных материалов и геометрии нелинейного взаимодействия. При отсутствии фазового синхронизма, для практического наблюдения сигнала ВГ требуется излучение накачки с высокой пиковой плотности мощности на уровне 1 MBт/см². Такие уровни интенсивности лазерного излучения требуют использования импульсных лазеров, однако воздействие на среду такими полями в течение продолжительного времени приводит к ее необратимому изменению: нагреву, пробою и т.п. И хотя первые эксперименты по ГВГ в отсутствие фазового синхронизма были проведены еще в 60-е годы, широкое практическое применение метода генерации ВГ как диагностической методики исследования вещества стало возможным после создания субпикосекундных и особенно фемтосекундных лазеров, сводящих к минимуму тепловое воздействие на среду. Более того, применение фемтосекундных лазеров позволяет регистрировать излучение ВГ от источников, локализованных в областях, размеры которых сравнимых с периодом кристаллической решетки: на поверхности, в квантовых ямах и квантовых точках. Это позволяет развивать эффективные методики неразрушающего контроля материалов и элементов микроэлектроники.

Генерация второй оптической гармоники является уникальным методом исследования структур пониженной размерности: поверхностей и границ раздела центросимметричных кристаллов, квантовых "проволок" и ям, дефектов в структурах с центральной симметрией, слоистых микроструктур. Запрет на генерацию ВГ в центросимметричных средах в дипольном приближении обуславливает исключительную чувствительность метода к подобным объектам. В методе спектроскопии ВГ перестраивается длина волны накачки и в каждой спектральной точке измеряется интенсивность излучения соответствующей удвоенной частоты. Спектроскопия ВГ позволяет исследовать эффекты размерного квантования, отражающиеся в резонансах квадратичной восприимчивости, характеризовать электронную структуру поверхности, её модификацию по сравнению с объемом, исследовать нелинейно-оптические свойства фотонных кристаллов и микрорезонаторов. Спектроскопия ВГ требует использования перестраиваемых источников лазерного излучения. Лазеры на красителях имеют очень небольшой диапазон перестройки (30 - 50 нм), поэтому спектроскопия ВГ развивается лишь в последние годы с появлением достаточно мощных лазеров на основе параметрического генератора света и перестраиваемых фемтосекундных титан-сапфировых лазеров.

В настоящее время кремний является основным материалом в микроэлектронике, что делает исследование различных кремниевых структур исключительно важным с прикладной точки зрения.

Значительная часть исследований в физике твёрдого тела сосредоточена в области изучения свойств поверхностей и границ раздела. Интерес к этим исследованиям с одной стороны фундаментальный: поверхности и границы раздела твёрдых тел представляют собой объекты весьма отличные от объёма по своим свойствам, структуре, механизмам протекающих процессов. С другой стороны, актуальность задачи обусловлена требованиями современных технологий, базирующихся на свойствах поверхности, необходимостью исследования влияния на эти свойства процедуры приготовления. В течение последних десятилетий развиваются различные методики диагностики свойств поверхности. Среди них такие методы как дифракция медленных электронов исследуют кристаллографическую структуру поверхности - тип решётки, её реконструкцию, дефекты, Оже-спектроскопия - химический состав адсорбентов. Электронная и, позднее, туннельная микроскопия кроме морфологии диагностируют также электронные свойства поверхности - связи между атомами, диэлектрические свойства. Линейные и нелинейные оптические методы эффективно применяются для исследования электронной подсистемы поверхности, т. к. характерные обратные электронные времена находятся в оптическом диапазоне частот. Достоинством оптических методик в том числе является возможность изучения отклика внутренних границ раздела, возможность их неразрушающего, дистанционного исследования, проведения экспериментов *in situ*. К сожалению большинство оптических методик наталкиваются на серьёзные трудности выделения сигнала от поверхности на фоне на несколько порядков более сильного сигнала от объёма.

Граница раздела Si-SiO₂ является с одной стороны уникальным с точки зрения технологической важности объектом, с другой стороны хорошим модельным объектом для исследования фундаментальных свойств поверхности, так как современная технология изготовления позволяет получить образцы высокого качества, подробно охарактеризованные несколькими независимыми методами. Граница раздела Si-SiO₂ ранее исследовалась с помощью спектроскопии интенсивности ВГ (главным образом с использованием титан-сапфирового лазера), но подобные исследования наталкивались на трудности интерпретации, оставаясь лишь на качественном уровне, т.к. кремний с точки зрения спектральных свойств - сложная мультирезонансная система, спектроскопия интенсивности ВГ слабо чувствительна к типам критических точек зонной структуры. Измерения же спектральных зависимостей фазы волны ВГ, как ещё одного независимого параметра, в комбинации со спектроскопией интенсивности ВГ могли бы существенно расширить возможности изучения спектральных свойств полупроводника. Что касается германия, то исследования спектрального поведения его квадратичного отклика до сих пор не проводились, хотя его свойства во многом схожи с кремнием, и сравнение было бы интересно - оба относятся к IV группе, имеют одинаковую симметрию решётки, схожие линейные оптические свойства. Различные структуры углерода (графит, алмаз), также относящегося к IV группе, для оптических исследований интереса не представляют, ширина их запрещённой зоны более 5 эВ, т. е. лежит в далёком ультрафиолете.

Периодические квантовые ямы и наночастицы (квантовые точки) представляют собой объекты, свойства которых существенно меняются по сравнению с объемом вещества, из которого они сконструированы, перестраивается их электронная подсистема, появляются размерно-квантованные энергетические подзоны, модифицируются резонансы комбинированной плотности состояний. Все это находит отражение в нелинейно-оптическом отклике, что представляет существенный интерес для исследования. В частности, генерация второй гармоники в периодических квантовых ямах до сих пор систематически не исследована, существует лишь небольшое количество данных. Уникальные контролируемые свойства периодических квантовых ям и наночастиц позволяют надеяться на возможные их применение для контроля длины волны излучения, повышения эффективности люминесценции, для создания микролазеров и нового типа детекторов.

Можно проводить аналогии между периодическими квантовыми ямами и фотонными кристаллами (ФК), которые переносят их свойства из области энергий электронов в область энергий фотонов в видимом диапазоне, ближнем ультрафиолете или инфракрасной области. Изменение толщин слоев одномерного ФК приведет к перестройке уже фотонного, а не электронного спектра, к изменению модового состава оптического поля и появлению фотонной запрещенной зоны (ФЗЗ). Фотонные кристаллы позволяют наблюдать целый ряд интересных эффектов, связанных с возможностью управлять распространением света гигантскую дисперсию, оптическое переключение, - важных для оптоэлектронных приложений.

Фундаментальный интерес к фотонным кристаллам связан в том числе и с исследованием процессов генерации оптических гармоник в ФК. Особенно актуальны такие исследования для фотоннокристаллических микрорезонаторов, у которых зеркала являются фотонными кристаллами, поскольку это дает возможность объединения двух механизмов усиления нелинейно-оптического отклика - локализационного и синхронизации фаз. Первый из этих механизмов локальный амплитудный, обусловленный возрастанием амплитуды оптического поля внутри микрорезонаторного слоя. Второй механизм - "коллективный" связан с фазовой синхронизацией вкладов от всех слоев, составляющих микрорезонатор.

Разнообразие материалов, из которых изготавливаются фотонные кристаллы, велико. Это и полупроводниковые структуры на основе арсенида галлия; и синтетические опалы; и применяемые для эффективной генерации ВГ ниобат лития и сульфид цинка; и пористый кремний (ПК), обладающий уникальными свойствами. ПК имеет большую по площади внутреннюю поверхность и характерные размеры пор от нанометров до микрона. При этом процедура изготовления структур с заданными свойствами достаточно проста и позволяет контролируемым образом изменять в широких пределах оптические параметры многослойных структур. Благодаря наличию нанокристаллических кремниевых стенок пор пористый кремний может иметь несколько резонансов виртуальных многофотонных переходов, становясь поэтому мультирезонансной системой для нелинейно-оптической спектроскопии. Кроме того, наноструктурирование, изменение соотношения объема/поверхности кремния, изменение ориентации границ раздела Si-SiO₂ должно изменить квадратичный и кубичный отклик пористого кремния. Поэтому спектроскопия и анизотропия интенсивности второй и третьей гармоник пористого кремния как нового оптического материала имеют самостоятельный интерес.

<u>Целью</u> диссертационной работы является развитие спектроскопических (в том числе и фазочувствительных) нелинейно-оптических методов исследования кремния и микроструктур на его основе, систематическое экспериментальное исследование спектральных свойств излучения второй и третьей оптических гармоник, генерируемых на границах раздела Si-SiO₂, в квантовых ямах Si-SiO₂, кремниевых наночастицах, фотонных кристаллах и микрорезонаторах для установления взаимосвязи между резонансным поведением квадратичного и кубичного нелинейно-оптического отклика полупроводниковых нано- и микроструктур и особенностями их электронного и фотонного спектра.

<u>Актуальность</u> работы обусловлена прежде всего в достаточно слабом на данный момент развитии такого перспективного метода исследования, как спектроскопия второй гармоники, в частности, до сих пор не использовалась возможность измерения фазы волны ВГ в дополнение к интенсивности. До сих пор остается открытым вопрос о модификации зонной структуры вблизи поверхности полупроводника, интерферометрическая спектроскопия ВГ может прояснить ответ на этот вопрос. В работе поднимается такой актуальный вопрос, как возможность нелинейно-оптической диагностики квантово-размерных эффектов при наличии резонансов нелинейных восприимчивостей, а также выяснение возможностей спектроскопии второй гармоники при исследованиях в такой бурно развивающейся области как физика фотонных кристаллов.

<u>Практическая ценность</u> работы состоит в возможности применения развитой методики интерферометрической спектроскопии ВГ в диагностических целях в широкой области научных задач. Методика повышает точность определения резонансных параметров и оказывается чрезвычайно полезной в случае мультирезонансной системы с близкими резонансами и их сильным спектральным перекрытием. Также развита методика диагностики электронных квантоворазмерных резонансов в периодических квантовых ямах вплоть до субнанометровых характерных размеров ям, диагностики параметров структур с фотонной запрещенной зоной методами нелинейной оптики, которые наиболее чувствительны к их дисперсионным свойствам, фазовым соотношениям, морфологическим особенностям.

Научная новизна работы состоит в следующем:

 предложена новая нелинейно-оптическая спектроскопическая методика исследования поверхности твердого тела и микроструктур - интерферометрическая спектроскопия ВГ, сочетающая в себе измерение интенсивности и фазы волны ВГ;

- впервые проведены исследования оксидированных поверхностей кремния и германия методом интерферометрической спектроскопии второй гармоники, обнаружены резонансы квадратичной восприимчивости и установлена их взаимосвязь с сингулярностями (критическими точками) комбинированной плотности состояний поверхностей кремния и германия;
- впервые проведены исследования резонансного нелинейно-оптического отклика периодических квантовых ям кремний - оксид кремния с субнанометровыми ширинами ям. Установлена его взаимосвязь с резонансами прямых электронных переходов между размерно-квантованными подзонами, развита методика нелинейно-оптической диагностики квантово-размерных эффектов в структурах пониженной размерности;
- впервые исследованы механизмы усиления квадратичного и кубичного нелинейно-оптического отклика кремниевых фотонных кристаллов и микрорезонаторов
- впервые исследовано явление трехмерной нелинейной дифракции в фотонных кристаллах.

Работа имеет следующую структуру:

- Первая глава содержит обзор литературы, касающейся экспериментальных и теоретических исследований квадратичного и кубичного нелинейнооптического отклика полупроводниковых поверхностей и микроструктур и их современного состояния, а также базовых методов его описания. Описаны основные экспериментальные методы и подходы для исследования спектрального поведения квадратичного и кубичного оптического отклика кремниевых микроструктур.
- Во второй главе описывается новая методика интерферометрической спектроскопии ВГ, представляются результаты экспериментального исследования поверхностей кремния и германия методом интерферометрической спектроскопии ВГ и проводится их анализ, представляются результаты исследования внутренней границы раздела кремний диоксид кремния методом интерферометрии электроиндуцированной ВГ. Приводятся детали первонаблюдения генерации токоиндуцированной второй гармоники, рассматриваются диагностические применения методов генерации второй и третьей оптических гармоник для исследования внутренних границ раздела центросимметричных полупроводников.

- Третья глава посвящена результатам спектроскопии ВГ периодических квантовых ям кремний оксид кремния, содержит обзор исследований аморфного кремния и структур на его основе. Приведен обзор работ по оптике пористого кремния, многослойных структур, рассматриваются модели, применяемые для его описания. Представлены результаты исследования нелинейнооптического отклика кремниевых наночастиц, обсуждаются обнаруженная размерная зависимость резонансного поведения интенсивности ВГ от размера наночастиц. Методами спектроскопии генерации второй и третьей оптических гармоник исследованы особенности электронной нелинейности наноструктурированного кремния - мезопористого кремния. Представлены результаты систематического изучения модификации симметрий и спектральных характеристик квадратичной и кубичной восприимчивостей как функции изменения пористости мезопористого кремния.
- В четвертой главе представлены результаты спектроскопии второй и третьей оптических гармоник фотонных кристаллов и микрорезонаторов на основе мезопористого кремния. Проводится анализ механизмов усиления квадратичного и кубичного отклика, обсуждается роль фазового синхронизма и пространственной локализации электромагнитных полей в увеличении эффективности генерации оптических гармоник в фотонных кристаллах и микрорезонаторах, исследуется взаимосвязь резонансного поведения нелинейнооптического отклика фотонных кристаллов и микрорезонаторах, исследуется взаимосвязь резонансного поведения нелинейнооптического отклика фотонных кристаллов и микрорезонаторов и особенностей их фотонной зонной структуры. Приводятся результаты исследования механизмов усиления генерации оптических гармоник в образцах кремниевых связанных микрорезонаторов, обсуждается роль параметров промежуточного брегговского зеркала на форму линии усиления генерации второй и третьей оптических гармоник.
- Пятая глава посвящена исследованию явлений трехмерной нелинейной дифракции в трехмерных кремниевых фотонных кристаллах на основе синтетических опалов. Приводятся результаты наблюдения трехмерной дифракции при генерации второй и третьей оптических гармоник, исследования явления многопучковой генерации третьей гармоники за счет одновременного замыкания треугольников синхронизма на нескольких векторах обратной решетки трехмерного фотонного кристалла.

На защиту выносятся следующие основные положения:

• Разработка и реализация метода фазовой спектроскопии второй гармоники. Решение задачи о форме линии квадратичной и кубичной восприимчивости

поверхности кремния в окрестности критических точек $E_1/E_0, E_2, E_1$ зонной структуры кремния.

- Разработка метода фазовой спектроскопии электроиндуцированной второй гармоники.
- Обнаружение размерных эффектов в нелинейном отклике кремниевых периодических квантовых ям.
- Первонаблюдение генерации токоидуцированной второй гармоники на поверхности полупроводников.
- Экспериментальное обнаружение явления усиления генерации третьей оптической гармоники в фотонно-кристаллических микрорезонаторах.
- Обнаружение явления фазового синхронизма при генерации третьей гармоники в фотонных кристаллах.
- Возможность управления эффективностью генерации второй и третьей гармоник связанных фотонно-кристаллических микрорезонаторов.
- Экспериментальная реализация трехмерной нелинейной дифракции при генерации второй и третьей гармоник в фотонных кристаллах.

Всего опубликовано 165 работ, по теме диссертации - 80 работ, из них 24 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК России.

<u>Личный вклад</u> заключается в выборе объекта исследований, формулировке и реализации цели и задач работы, в том числе: формулировке основных идей развитых в диссертации экспериментальных подходов, в проведении всех экспериментальных работ по исследованию спектрального поведения квадратичного и кубичного нелинейно-оптического отклика поверхности кремния и границы раздела кремний - диоксид кремния, а также кремниевых микроструктур - периодических квантовых ям кремний-диоксид кремния, кремниевых наночастиц, фотонных кристаллов и микрорезонаторов; руководству или координации работ, включающих в себя использование различных (прежде всего структурных) методик исследований, а также в анализе и обобщении полученных результатов. Все результаты диссертационной работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии.

<u>Апробация работы</u>. Основные результаты диссертационной работы докладывались на 56 международных и всероссийских конференциях и симпозиумах по профилю работы.

Содержание работы

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

Глава 1. Общие вопросы нелинейной оптики поверхностей центросимметричных полупроводников и полупроводниковых микроструктур

Первая глава содержит обзор литературы, касающейся экспериментальных и теоретических исследований квадратичного и кубичного нелинейно-оптического отклика полупроводниковых поверхностей и микроструктур и их современного состояния, а также базовых методов его описания. Проведен анализ как теоретических, так и экспериментальных литературных данных по исследованию зонной структуры и линейных спектральных свойств кремния и германия. Описываются основные экспериментальные методики исследования квадратичного и кубичного нелинейно-оптического отклика, такие как однолучевая интерферометрия оптических гармоник, исследования анизотропии ВГ и ТГ, а также спектроскопия интенсивности ВГ и ТГ.

Глава 2. Квадратичные и кубичные нелинейно-оптические явления на поверхности кремния и границах раздела кремний- диоксид кремния

Во второй главе описывается новая методика интерферометрической спектроскопии ВГ, представляются результаты экспериментального исследования поверхностей кремния и германия методом интерферометрической спектроскопии ВГ и проводится их анализ, представляются результаты исследования внутренней границы раздела кремний - диоксид кремния методом интерферометрии электроиндуцированной ВГ. Обсуждаются экспериментальные результаты по генерации резонансной третьей гармоники в окрестности критических точек зонной структуры кремния. Приводятся детали первонаблюдения генерации токоиндуцированной второй гармоники, рассматриваются диагностические применения методов генерации второй и третьей оптических гармоник для исследования внутренних границ раздела центросимметричных полупроводников. Однолучевая интерферометрия ВГ - модификация метода генерации ВГ, характерная именно для нелинейной оптики, т. к. основывается на дисперсии на частотах волны накачки и второй гармоники. При этом характерные перемещения образца пропорциональны $\lambda/(n(\omega) - n(2\omega))$, что на 5-6 порядков больше, чем λ/n , для воздушного диспергирующего элемента, и составляют сантиметры. В экспериментах использовалось два типа экспериментальных установок.



Рис. 1: Схема однолучевой интерферометрии ВГ. Приведены интерферограммы для двух значений энергии фотона второй гармоники, сплошные кривые - результат аппроксимации.

Основными элементами схемы однолучевой интерферометрии ВГ являются: исследуемый образец, эталонная нелинейная среда и диспергирующий элемент, вносящий задержку распространения между основной волной и волной удвоенной частоты (рис. 1). Полное поле на детекторе есть результат интерференции полей ВГ от эталона и образца. Зависимость интенсивности ВГ от управляющего параметра, изменяющего оптическую разность хода, будем называть интерфе-

ренционной картиной или интерферограммой. На рисунке 1 показана схема однолучевой интерферометрии ВГ и характерные интерферограммы для двух значений энергии фотона ВГ.

Задача главы состоит в развитии методики комбинированной спектроскопии интенсивности и фазы второй гармоники. Для этого модифицируется методика однолучевой интерферометрии ВГ, подбирается для неё эталонный нелинейнооптический материал, отвечающий не только стандартным требованиям интерферометрии ВГ, таким как малая толщина, отсутствие оптической активности, но и отсутствие резонансных особенностей в спектре. Проводятся калибровочные измерения для нормировки на спектральные изменения свойств (оптического пропускания) эталона и других элементов составляющий оптическую схему. Проводятся абсолютные фазовые измерения, т. е. получаются спектры сдвига фазы ВГ, генерируемой эталонным материалом, относительно фазы волны накачки для калибровки фазовых спектров. Оценивается точность методики комбинированной спектроскопии.

Экспериментально исследуется спектральное поведение квадратичного отклика границ раздела Si(111)-SiO₂ и Ge(111)-GeO₂. Для спектроскопии в частотном пространстве использовался перестраиваемый лазер на основе параметрического генератора света, для угловых измерений и интерферометрии электроиндуцированной ВГ - АИГ-Nd³⁺ лазер. Результаты измерений спектральных зависимостей амплитуды и фазы ВГ в диапазоне перестройки параметрического генератора света от 500 до 690 нм, включающего несколько критических точек комбинированной плотности состояний зонной структуры объёма показаны на рисунке 2. Спектр интенсивности ВГ $I_{2\omega}$ для кремния демонстрирует резонансное усиление в районе энергии фотона ВГ 4,3 эВ, близкое к симметричному. Усиление связано с резонансом прямых двухфотонных переходов. Максимальное изменение в фазе - около $\pi/3$ радиан. Немонотонное поведение связано с влиянием более длинноволнового резонанса, обуславливающего изменения и в интенсивности. Спектры интенсивности ВГ для германия существенно несимметричны и возрастают при увеличении энергии фотона ВГ. В зонной структуре германия присутствует критическая точка как в области 4,2 эВ, так и около 2,1 эВ, поэтому возрастание в области 4,2 эВ, в отличие от кремния, может быть проявлением и двухфотонного, и/или однофотонного резонансов квадратичной восприимчивости. Энергия перехода 4,2 эВ соответствует на спектре началу возрастания, а не максимуму, как в случае кремния. Это может свидетельствовать о различных типах критических точек для Si и Ge. Фаза волны ВГ меняется приблизительно на $\pi/2$ радиан и ведёт себя более монотонно, чем для кремния.

Будем рассматривать спектральную зависимость $\chi^{(2)}$ в виде суперпозиции двухфотонных резонансов отдельных критических точек:

$$\chi_{\alpha}^{(2)}(2\omega) = B - \sum_{m} f_{m}^{\alpha} \exp(i\phi_{m}^{\alpha})(2\omega - \omega_{m} + i\Gamma_{m})^{n}, \qquad (1)$$

где $\alpha - \perp$ или $\|, m = 1..4, \phi_m^{\alpha}$ - целое число, умноженное на $\pi/2$ и *n* принимает значения -1, -1/2, 0, 1/2 в зависимости от типа критической точки [1]. Показатель n = 0 символически означает функцию $\ln(2\omega - \omega_m + i\Gamma_m)$ относящуюся к двумерному типу критической точки. Для того, чтобы связать нелинейно-оптический отклик с особенностями зонной структуры вблизи поверхности результаты измерений сопоставляются нелинейно-оптической феноменологической модели, в которой поведение квадратичной восприимчивости связывается с резонансными свойствами комбинированной плотности состояний, обусловленными прямыми межзонными электронными переходами вблизи критических точек зонной структуры полупроводника. На основе этой модели аппроксимируются экспериментальные спектры, определяются параметры резонансов, формы линии, определяется чувствительность метода к особенностям электронной структуры (к типам критических точек).

Сначала методом Монте-Карло аппроксимируется только спектр $I^{2\omega}$ формулой (1) с лоренцевой формой линии $\chi^{(2)}$, которую обычно используют в спектроскопии интенсивности [2] (т. е. n = -1 в уравнении (1). При аппроксимации учитывается спектральное поведение функций Грина на частотах накачки и ВГ. Кривые, полученные минимизацией среднеквадратичного отклонения хорошо согласуются с экспериментальными данными $I^{2\omega}$ (штриховые линии на рисунке 2). Резонансы на 4.28 эВ и 4.44 эВ можно связать с критическими точками



Рис. 2: Экспериментальные спектральные зависимости интенсивности и фазы азимутально изотропной компоненты ВГ поверхностей кремния и германия. Сплошные черные линии - совместная аппроксимация спектров амплитуды и фазы в модели, учитывающей три экситонные критические точки. Штриховые линии - результат аппроксимации только спектра интенсивности и спектр фазы, рассчитанный по полученным значениям подгоночных параметров. Тонкие линии - результат совместной аппроксимации с двумерными формами линий для основных резонансов.

 $E_2(X)$ и $E_2(\Sigma)$ [3]. Резонанс приблизительно на 5.2 эВ (лежащий вне измеряемого диапазона) наиболее вероятно связан с критической точкой E'_1 . Спектральное положение резонанса в красной области спектра определяется неустойчиво: хорошая аппроксимация достигается с произвольной энергий резонанса ниже 3.9 эВ. Спектр фазы, рассчитанный для параметров аппроксимации интенсивности, демонстрирует гораздо худшее согласие с экспериментальным спектром Φ (штриховая линия на левой нижней панели рисунка 2. Таким образом, набор резонансных параметров, извлеченных из аппроксимации только спектра интенсивности ВГ, оказывается недостоверным, и измеренный спектр - малопригодным для анализа спектра $\chi^{(2)}$. Очевидным решением этой проблемы было бы расширение спектрального диапазона измерений, однако на практике это оказывается одной из основных экспериментальных трудностей. Другой путь, предложенный в диссертационной работе, состоит в одновременной аппроксимации спектров интенсивности и фазы, т. е. в использовании экспериментального спектра фазы как еще одной независимой комбинации резонансных параметров. Аппроксимация двух спектров одновременно с соответствующими весами для каждого спектра (сплошные черные линии на рисунке 2) показывает хорошее согласие с экспериментом. Полное среднеквадратичное отклонение для двух спектров $I^{2\omega}$ и Φ уменьшилось в пять раз про сравнению с этой величиной, полученной из аппроксимации спектра интенсивности. Энергии резонансов $E_2(X), E_2(\Sigma)$ полученные комбинированной аппроксимацией, отличаются от соответствующих величин из аппроксимации спектра интенсивности. Кроме того, минимум среднеквадратичного отклонения достигается единственными и устойчивыми положениями резонансов 3.78 эВ и 5.18 эВ (лежащего вне диапазона).

Для проверки зависимости значений параметров от выбора модели были использованы двумерные формы линии для критических точек $E_2(X)$, $E_2(\Sigma)$ и E'_1 , следуя работе [4] и по-прежнему экситонные для более низколежащих резонансов. Кривые вновь показывают хорошее согласие с экспериментом (рис. 2, тонкие линии). В этом случае среднеквадратичное отклонение уменьшилось по сравнению с экситонной моделью. Новые резонансные параметры двух центральных критических точек отличаются от предыдущих, центральные энергии сдвинуты друг от друга на 0.1 эВ и более, что показывает важность правильного выбора типа критической точки для исследования спектральных свойств $\chi^{(2)}$.

Если теперь обратиться к спектрам германия (111) (правые панели на рис. 2), то видно, что спектр интенсивности имеет выраженную ступенчатую структуру, характерную для двумерных типов критических точек. При аппроксимации спектров учитываются три резонансных вклада. Первый связывается с прямыми переходами вблизи критической точки E_2 зонной структуры германия с энергией 4.3 эВ [3]. Второй с энергией 4.8 эВ связывается с резонансом излучения накачки с электронными переходами в области нижней по энергии критической точки E_1 . Для обоих резонансов выбранный тип критической точки - двумерный минимум, согласно типу критического поведения линейной восприимчивости вблизи этих критических точек [3]. Третий резонанс с экситонной формой линии расположен в красной области спектра и эффективно учитывает влияние резонансов, попадающих между областями изменения частоты накачки и ВГ, а именно - критических точек E'_0 и $E'_0 + \Delta'$ с энергиями в интервале от 2.8 эВ до 3.3 эВ. Тонкие линии на рисунке 2 показывают результат совместной аппроксимации спектров интенсивности и фазы методом наименьших квадратов с соответствующими весами для каждого спектра. Кривые демонстрируют хорошее согласие с экспериментом, тогда как аппроксимация спектров германия с экситонными формами линий для тех же трёх критических точек, напротив, не даёт качественного согласия с экспериментом по измерениям фазы. Это говорит о том, что без измерения фазы нельзя определить качество модели экситонных критических точек для германия, тогда как комбинированная методика показывает, что модель двухфотонных резонансов экситонного типа является плохим приближением для описания спектров ВГ германия. Более того, аппроксимация только интенсивности ВГ прекрасно согласуется с измеренным спектром интенсивности и без построения спектра фазы могла бы дать основания для выбора экситонной модели, которая отрицается результатами фазовых измерений.

Глава 3. Спектроскопия второй оптической гармоники кремниевых наноструктур

В третьей главе проведено систематическое исследование спектроскопии ВГ периодических квантовых ям (ПКЯ) кремний - оксид кремния, пленок нанопористого кремния и кремниевых квантовых точек.

Для периодических квантовых ям с толщинами в несколько десятков ангстрем и более было показано, что зависимость положения энергетических уровней хорошо описывается с помощью модели прямоугольной ямы. В то же время периодические квантовые ямы шириной менее 10 Å систематически не исследовались. Целью данной главы является экспериментальное исследование методом спектроскопии ВГ электронного спектра серии образцов с ширинами квантовых ям в несколько ангстрем.

Серия образцов периодических квантовых ям Si/SiO_2 была приготовлена методом ионно-плазменного высокочастотного распыления Ф. А. Пудониным в Физическом институте им. П. Н. Лебедева. Толщина слоев диоксида одинакова для всех образцов и составляет 11 Å. Толщины слоев кремния для серии из четырех образцов составляют 10 Å, 7.5 Å, 5 Å и 2.5 Å. Количество слоев меняется в пределах нескольких десятков (30-70) от образца к образцу таким образом, чтобы приблизительно сохранялась полная толщина кремния в образце.

Для всех черырёх образцов периодических квантовых ям интенсивность ВГ азимутально анизотропна. Наиболее яркая анизотропия наблюдается для образцов с шириной ямы 7.5 Å и 10 Å. Для них зависимости обладают симметрией первого порядка на значительном изотропном фоне. Зависимости для образцов с шириной ям $d_{\rm Si} = 5$ Å обладают ярко выраженной симметрией второго порядка.

Симметрия азимутальной анизотропии ВГ образцов квантовых ям отличается от симметрии подложки. Анизотропная зависимость ВГ для подложки обладает симметрией четвертого порядка, стандартной для поверхности кремния (001) для комбинации поляризаций *pp* накачки и второй гармоники. Это означает, что по крайней мере анизотропный вклад в интенсивность второй гармоники, генерируемой образцами, необходимо связывать со структурой квантовых ям, а не подложки. Наблюдаемая анизотропия в структурах из аморфных материалов может быть связана с геометрией напыления образцов, которая обладает плоскостью симметрии m_y , где ось y параллельна поверхности и перпендикулярна направлению напыления.

На рисунке 4 показаны спектры интенсивности ВГ для трёх азимутальных положений, сдвинутых на 90° друг относительно друга. Измерения проводились как в диапазоне сигнальной (от 3.6 до 5 эВ), так и холостой волны (от 2.5 до 3.3 эВ) параметрического генератора света. Все спектры ВГ демонстрируют резонансные особенности в окрестности 2.7 эВ и 4 эВ, что сильно отличается от спектра подложки.

Последний демонстрирует пик на 3.3 эВ, связанный с критической точкой E_0'/E_1 кремния. Формы линий и положения резонансов ВГ меняются от образца к образцу. Например, для "промежуточной" точки, в которой есть вклад только изотропных компонент восприимчивости, наблюдается монотонный сдвиг пика в красную область спектра в диапазоне холостой волны от образца с самыми тонкими ямами, к образцу с более толстыми. Это позволяет сделать вывод о том, что источником этих резонансов являются прямые переходы в квантовых ямах. Узкий провал и рост на правом краю диапазона холостой волны является следствием влияния резонанса подложки. В этом случае провал может быть вызван деструктивной интерференцией вкладов квантовых ям и подложки. Пунктирной линией показана аппроксимация спектра интенсивности ВГ с использованием двумерной формы линии для квадратичной восприимчивости, штриховой - аппроксимация спектра подложки с лоренцевой формой линии. Видно, что при существенном сдвиге фаз между волной ВГ от подложки и от образца (вызванном, например, пространственным запаздыванием распространения волны), результирующая интенсивность будет близка к разности этих кривых, что и наблюдается в измеренном спектре. Таким же образом можно объяснить провал в диапазоне сигнальной волны в области 4.25 эВ спектра самого тонкого образца. Для двух образцов с ширинами ям 10 Å и 7.5 Å спектры ВГ для трех азимутальных положений подобны, в отличие от образцов с наиболее тонкими ямами. Наиболее сложная картина наблюдается в спектрах образца с толщиной ям 5Å, они сильно отличаются друг от друга для трёх азимутальных положений. Когерентная суперпозиция изотропных и анизотропных вкладов приводит к изменению формы анизотропных зависимостей с длиной волны в силу спектральной зависимости фазы между ними, что напрямую подтверждается набором азимутальных анизотропных зависимостей.

Вид спектров ВГ ПКЯ определяется одно- или двухфотонными прямыми электронными переходами между первой валентной подзоной и первой подзоной проводимости двумерного электронного газа квантовых ям *a*-Si. Форма спектров отражает форму линии квадратичной восприимчивости двумерного электронного газа. Толщинная зависимость резонансных особенностей - следствие толщинной зависимости энергетического положения подзон внутри ямы.

Для описания спектров интенсивности ВГ квантовых ям Si/SiO_2 были сделаны следующие предположения. Источники ВГ локализованы внутри кремниевых ям, и поляризация $\mathbf{P}_{QW}^{(2)}$ имеет дипольную природу:

$$\mathbf{P}_{\rm QW}^{(2)}(2\omega) = \chi_{\rm QW}^{(2)} \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega), \qquad (2)$$

где $\chi^{(2)}_{\rm QW}$ означает эффективную квадратичную восприимчивость квантовой ямы. Многолучевая интерференция не учитывается, и поле второй гармоники записывается в виде:

$$E^{(2\omega)} \propto G_{\rm QW}(2\omega) P_{\rm QW}^{(2)}(2\omega) \approx G_0 P_{\rm QW}^{(2)}(2\omega), \qquad (3)$$

где фактор $G_{\rm QW}$ характеризует распространение волны ВГ в структуре, а также когерентную суперпозицию полей ВГ, генерируемых отдельными ямами. Для простоты он заменяется спектрально независимым множителем G_0 .

Ширина эффективной запрещенной зоны в объеме как аморфного, так и гидрогинизированного аморфного кремния может колебаться от 0.95 эВ до 1.65 эВ в зависимости от методики приготовления. Поэтому можно связывать наблюдаемые резонансы ВГ с резонансами на частоте волны накачки. Рассмотрим параболический закон дисперсии электронов в подзоне проводимости (c) и валентной подзоне (v) - $E_c(\mathbf{p}) = E_c + |\mathbf{p}|^2/(2m_c)$ и $E_v(\mathbf{p}) = E_v - |\mathbf{p}|^2/(2m_v)$, где \mathbf{p} двумерный квазиимпульс и $m_{c,v}$ - эффективная масса. Форма линии $\chi^{(2)}_{QW}$ вблизи резонансной энергии $\Delta = E_c - E_v$ (критическая точка) будет ступенчатой функцией [1]:

$$\chi_{\rm QW}^{(2)} \propto \begin{cases} -\ln(\Delta - \hbar\omega - i\hbar\gamma); & \omega < \Delta;\\ i\pi - \ln(\hbar\omega - \Delta + i\hbar\gamma); & \omega > \Delta, \end{cases}$$
(4)

где константа γ характеризует уширение резонанса. Для двумерной критической точки энергия Δ соответствует максимуму функции $\operatorname{Im}(\partial \chi^{(2)}_{QW}/\partial \omega)$.

Пунктирной линией на рисунке 4 показана модельная спектральная зависимость $|\chi_{\rm QW}^{(2)}(2\omega)|^2$ для двумерной формы линии (уравнение (4)) с $\Delta = 1.36$ эВ.



Рис. 4: Зависимость центральной энергии Δ резонанса ВГ в периодических квантовых ямах Si/SiO₂ от ширины ямы *a*-Si, полученная из аппроксимации спектров интенсивности ВГ формулой (6) (сплошные кружки). Сплошная линия показывает модельную зависимость $\Delta(d)$, полученную для прямоугольной ямы с δ-образными возмущениями. Вставка: та же толщинная зависимость показана для сравнения с зависимостью $\Delta(d)$, посчитанной в модели прямоугольной ямы (сплошная линия) и в модели прямоугольной ямы с учетом потенциала электростатических отражений $W_{\rm im}$ (пунктир).

Спектр ВГ имеет ступенчатую форму и насыщается выше 3 эВ. В диапазоне выше 3 эВ рассчитанный спектр $|\chi^{(2)}_{QW}(2\omega)|^2$ отличается от экспериментальных данных. Независимость положения провала от толщины ямы позволяет предположить, что он является результатом деструктивной интерференции резонансных вкладов в ВГ от ям и подложки. Последний резонанс на 3.25 эВ заметно сдвинут от спектрального положения объемного резонанса E'_0/E_1 на 3.4 эВ. Это позволяет описывать вклад подложки в ВГ тензором эффективной дипольной восприимчивости поверхности $\chi^{(2)}_{Si}$, форма линии которой полагается лоренцевой (критическая точка экситонного типа):

$$\chi_{\rm Si}^{(2)} \propto 1/(\omega - \omega_{\rm Si} + i\gamma_{\rm Si}),\tag{5}$$

с резонансной энергией ω_{Si} и шириной γ_{Si} . Суммарное поле ВГ может быть выражено следующим образом:

$$E^{(2\omega)} \propto \chi^{(2)}_{\rm QW} + e^{i\Phi}\chi^{(2)}_{\rm Si}.$$
 (6)

Относительная фаза Φ между двумя вкладами - подгоночный параметр, учитывающий запаздывание распространения волны ВГ от подложки по отношению к волне ВГ от ям. Спектры интенсивности ВГ аппроксимированы формулой (6) со спектрально независимой относительной фазой как дополнительным подгоночным параметром.Зависимость извлеченных энергий Δ от ширины ямы dпоказана на рисунке 4.

Наблюдается монотонное уменьшение Δ на 60 мэВ при увеличении ширины ямы от 2.5 Å до 10 Å и ее стремление к приблизительно 1.28 эВ для объема *а*-Si. Сплошная линия показывает модельную зависимость $\Delta(d)$ полученную для



Рис. 5: Схема образца микрорезонатора на основе мезопористого кремния.

прямоугольной ямы с δ -образными возмущениями $W_{\rm S}$ [5]. Вставка: та же толщинная зависимость показана для сравнения с зависимостью $\Delta(d)$, посчитанной в модели прямоугольной ямы (сплошная линия) и в модели прямоугольной ямы с учетом потенциала электростатических отражений $W_{\rm im}$ (пунктир). Существенное отличие зависимости, рассчитанной в рамках модели прямоугольной ямы, говорит о том, что она слишком проста для описания эксперимента, и в рассмотрение должны быть включены дополнительные факторы, такие как возмущения на границах слоев.

Глава 4. Гигантские нелинейно-оптические явления в одномерных кремниевых фотонных кристаллах и микрорезонаторах

В четвертой главе представлены результаты спектроскопии второй и третьей оптических гармоник одномерных фотонных кристаллов и микрорезонаторов на основе пористого кремния. Проводится всесторонний анализ механизмов усиления их квадратичного и кубичного отклика.

Для изготовления образцов одномерных микрорезонаторов используется электрохимическая методика травления поверхности кремния (001) в растворе HF(50%):C₂H₅OH (1:2 по объему), приводящего к образованию слоя мезопористого кремния. Слои различной пористости f (объемная доля воздуха) и различных толщин получается изменением плотности тока от 10 до 150 мA/см² и времени травления. Микрорезонатор с модой на длине волны $\lambda_{MC} = 945$ нм при нормальном падении состоит из двух брэгговских зеркал, разделенных резонаторным слоем с оптической толщиной $\lambda_{MC}/2$ (Рис. 5). Зеркала состоят из пяти пар слоев оптической толщиной $\lambda_{MC}/4$ с высоким, n_H , и низким, n_L , показателями преломления, соответствующими пористостям f_H и f_L . Показатели преломления - $n_H \simeq 1.41$ и $n_L \simeq 1.18$ для пористостей $f_H \simeq 0.77$ и $f_L \simeq 0.88$, соответственно. Микрорезонаторный слой имеет более низкий показатель преломления.

На рисунке 6 показаны спектры интенсивности ВГ, измеренные для трех уг-



лов падения $\theta_0 = 45^{\circ}$ (a), $\theta_0 = 40^{\circ}$ (b), $\theta_0 = 30^{\circ}$ (c). Соответствующие спектры

Рис. 6: Спектры интенсивности ВГ микрорезонатора, измеренные для трех углов падения $\theta_0 = 45^{\circ}$ (a), $\theta_0 = 40^{\circ}$ (b), $\theta_0 = 30^{\circ}$ (c). Нижние панели: спектры линейного коэффициента отражения *s*-поляризованного излучения накачки, измеренные при соответствующих углах падения.

линейного коэффициента отражения s-поляризованного излучения накачки показаны на нижних панелях. Для $\theta_0 = 45^\circ$ усиление интенсивности ВГ в моде достигает $5 \cdot 10^2$ по сравнению с интенсивностью вне фотонной запрещенной зоны. Добротность резонанса второй гармоники, $Q_{45^\circ} = \lambda_0/\Delta\lambda_0$, где λ_0 - резонансная частота накачки, определяемая полной шириной на полувысоте, равна 67 ± 2 . Усиление ВГ при $\lambda = 900$ нм соответствуют краю фотонной запрещенной зоны, оно существенно меньше и не превышает 10^2 . Уменьшение угла падения приводит к монотонному сдвигу всех резонансов в красную область, согласно угловой зависимости спектрального положения краев фотонной запрещенной зоны и микрорезонаторной моды. Длинноволновый пик ВГ расположен на краю фотонной запрещенной зоны, тогда как коротковолновый сдвинут внутрь запрещенной зоны для больших углов падения. Средняя добротность Q резонансов ВГ в микрорезонаторной моде практически не зависит от угла падения и составляет $Q = 69 \pm 4$. На рисунке 7 показана угловая зависимость интенсивности ВГ, генерируемой фотонным кристаллом с $\lambda_{MC} = 1200$ нм. Наблюдается яркий пик при угле падения 60°, соответствующем краю запрещенной фотонной зоны. Усиление объясняется комбинацией однородного по пространству увеличения амплитуды поля накачки внутри ФК и эффективным выполнением условий фазового синхронизма на краю ФЗЗ.

10

Обнаруженные резонансы в микрорезонаторной моде в первую очередь обусловлены локализацией поля накачки вблизи полуволнового резонаторного слоя, а резонансное поведение интенсивности второй гармоники при проходе длины волны накачки через край запрещенной зоны обусловлено комбинацией двух механизмов - выполнением условий фазового синхронизма на краю ФЗЗ и усилением поля накачки в конечном фотонном кристалле.

Расчет спектра излучения ВГ, отраженной от микрорезонатора ПК

('Helloute BL 0 20 30 40 50 60 70 80 Угол падения (град)

Рис. 7: Угловой спектр ВГ фотонного кристалла с центром запрещенной фотонной зоны на 1200 нм.

проводился в рамках следующего феноменологического описания. На первом этапе, используя формализм матриц распространения решалась задача о многолучевой интерференции излучения накачки в многослойной структуре с дисперсией $\varepsilon_{PS}(\lambda)$ каждого слоя ПК, рассчитанной в приближении эффективной среды на основе дисперсии монокристаллического кремния $\varepsilon_{Si}(\lambda)$:

$$(1-f)\frac{\varepsilon_{Si} - \varepsilon_{PS}}{\varepsilon_{Si} + 2\varepsilon_{PS}} = f\frac{\varepsilon_{PS} - 1}{1 + 2\varepsilon_{PS}}.$$
(7)

В результате, вычислялся коэффициент отражения излучения накачки $R_{s(p)}$ заданной поляризации и пространственное распределение амплитуды стоячей волны накачки внутри *j*-го слоя микрорезонатора $\mathbf{E}_{\omega}^{(j)}(z) = \mathbf{E}_{\omega}^{+(j)} \exp(ik_{\omega,z}^{(j)}z) + \mathbf{E}_{\omega}^{-(j)} \exp(-ik_{\omega,z}^{(j)}z)$. На втором этапе, в каждом из слоев структуры вычислялись компоненты квадратичной поляризации и находилось поле связанной волны ВГ. Предполагалось, что внутри *j*-го слоя квадратичная восприимчивость $\chi^{(2)(j)}$ распределена равномерно, а в случае *s*-поляризованного излучения накачки лишь компоненты $\chi_{zxx}^{(2)(j)} = \chi_{zyy}^{(2)(j)}$ участвуют в генерации ВГ (точечная группа симметрии слоя ПК предполагалась равной ∞m). Спектральное поведение эффективных компонент квадратичной восприимчивости *j*-го слоя МР моделировалось суперпозицией двух лоренцевых контуров $\chi^{(2)(j)}(2\omega) = (a-b_1/(-\Omega_1+2\omega+i\Gamma_1)-b_2/(-\Omega_2+2\omega+i\Gamma_2))(1-f_j) c \hbar\Omega_1 = 3.36 эВ и \hbar\Omega_2 = 4.3 эВ, соответствующих резонансам прямых электронных переходов кремния <math>E'_0/E_1$ и E_2 . Затем, используя формализм нелинейных матриц распространения [6], решались задачи об интерференции связанной и свободных волн ВГ в *j*-ом слое микрорезонатора и о линейном распространении волны ВГ в структуре с учетом многолучевой интерференции. Амплитуда поля ВГ от всего микрорезанатора находилась суммированием полей ВГ от каждого из слов.

Экспериментальные спектры ВГ и коэффициента отражения аппроксимированы с использованием описанного формализма нелинейных матриц распространения. Сначала методом наименьших квадратов были одновременно аппроксимированы три спектра коэффициента отражения. Подгоночными параметрами при этом были толщины слоев, d_L и d_H , а также соответствующие показатели преломления, n_L и n_H . Дисперсионный закон для n_L и n_H на частотах накачки и второй гармоники определялся из дисперсии монокристаллического кремния и соответствующих пористостей, f_L и f_H . Затем толщины и показатели преломления фиксировались, и одновременно аппроксимировались спектры ВГ для трех углов падения. Результаты аппроксимации, показанные на рисунке 6, хорошо описывают экспериментальные данные и подтверждают наличие обоих механизмов усиления ВГ, обсуждаемых выше. Толщина резонаторного слоя, d_{MC} , оказалась меньше ожидаемой для $\lambda_{MC}/2$ и отражается в неполном провале в коэффициенте отражения в микрорезонаторной моде. Остальные параметры хорошо совпали с ожидаемыми из независимой калибровки скоростей травления пористого кремния.

Глава 5. Нелинейно-оптические эффекты в трехмерных кремниевых фотонных кристаллах

Пятая глава посвящена спектроскопии второй и третьей оптических гармоник трехмерных фотонных кристаллов на основе синтетических опалов, заполненных нанокристаллитами кремния. Исследуются явления нелинейной дифракции света при генерации второй и третьей оптических гармоник с участием векторов обратной решетки трехмерных фотонных кристаллов.

Трехмерные фотонные кристаллы - это структуры, в которых периодичность показателя преломления *n* наблюдается во всех трех ортогональных пространственных направлениях. Синтетические опалы представляют собой искусственно изготовленную плотноупакованную структуру, в узлах которой находятся сферические частицы аморфного диоксида кремния (a-SiO₂) субмикронного размера. Опалы имеют преимущественно гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Дифракция света в синтетических опалах описывается в рамках брэгговской теории дифракции электромагнитного излучения. Вектор дифрагированной волны **K**' однозначно связан с вектором падающего излучения **K** через вектор обратной решётки **G** соотношением Лауэ:

$$\mathbf{K}' = \mathbf{K} + \mathbf{G}.\tag{8}$$

Выполнение условия дифракции Лауэ означает, что вектор дифрагированной волны **K**' должен замыкать треугольник, стороны которого образованы вектором обратной решетки **G** и вектором падающего излучения **K**.

В трехмерной зоне Бриллюэна для гранецентрированной кубической решетки существуют еще три плоскости с индексами Миллера (-111), (1-11) и (11-1), подобные ростовой плоскости (111). Дифракция на этих системах плоскостей происходит по тому же закону, что и дифракция на системе ростовых плоскостей (111). Это значит, что при направлении падающего излучения вдоль системы ростовых плоскостей (111), обратный рефлекс будет наблюдаться под углом, не равным углу падения света относительно нормали к поверхности образца в данной точке, а под некоторым другим углом, определяемым условием Лауэ с соответствующим вектором обратной решетки. Спектроскопия пропускания и отражения опалов при распространении света перпендикулярно системе ростовых плоскостей (111). Для оптических исследований были отобраны три опала, различных по размеру частиц a-SiO₂. Образцами служили искусственные опалы толщиной порядка 2 мм. Спектры пропускания представляют собой набор возрастающих с увеличением длины волны кривых, выходящих на насыщение, с зонами непропускания, максимум которых достигается при значениях длин волн λ =700, 685 и 555 нм. Эти зоны являются проявлением брэгговской дифракции света на системе ростовых плоскостей (111). Используя значение длины волны в точке минимума провала (брэгговская длина волны) λ_B , формулу Брэгга-Вульфа и учитывая, что показатель преломления отобранных образцов $n_{eff} \approx 1.35$, можно рассчитать межплоскостное расстояние d_{111} , а также радиус R сферических частиц а-SiO₂ по формуле:

$$R = \sqrt{\frac{3}{8}} d_{111}, \tag{9}$$

Для наблюдения генерации второй гармоники использовались образцы опалов, выращенных из микросфер аморфного диоксида кремния, диаметром около 320 нм, плотно упакованных в полидоменную гранецентрированную кубическую решетку, промежутки внутри которой заполнены кремнием. Фактор заполнения промежутков между микросферами диоксида кремния составляет порядка 0.9. Аморфный кремний осаждается в порах опаловой матрицы методом термического разложения газовой смеси силана с аргоном с последующим высокотемпературным отжигом в сильно разреженной воздушной атмосфере, приводящей к кристаллизации аморфного кремния в ансамбль нанокристаллитов (образцы предоставлены проф. В.Г. Голубевым, ФТИ им. А.Ф. Иоффе) На рис.8 показаны изображения поверхности (111) фотонного кристалла кремний - опал, полученные в растровом электронном микроскопе.



Рис. 8: Изображение поверхности (111) фотонного кристалла кремний - опал, полученные в растровом электронном микроскопе при различных разрешениях.

Для поверхностного слоя характерны высокая степень периодичности плотноупакованных микросфер и близкий к единице фактор заполнения кремнием микропор между сферами. Изображения поверхности, полученные с низким разрешением, показывают, что средний размер опалового домена, характеризуемого полным упорядочением, составляет примерно 40 мкм. Внутри одного домена на поверхности (111) микросферы диоксида кремния упакованы в регулярную гексагональную решетку, периодичной которой нарушается на границе домена. Спектроскопия интенсивности второй гармоники исследовалась с использованием параметрического генератора света с энергией в импульсе порядка 5 мДж. Угол падения излучения накачки на поверхность фотонного кристалла кремний - опал составлял $\theta \simeq 20^{\circ}$. Излучение второй гармоники детектировалось в зеркальном направлении, соответствующем (-1) порядку нелинейной дифракции.

На рис.9 представлена спектральная зависимость интенсивности второй гармоники, измеренная при перестройке длины волны излучения накачки через спектральный диапазон фотонной запрещенной зоны. Обе волны, излучение накачки и излучение второй гармоники, поляризованы перпендикулярно плоско-



Рис. 9: Спектральные зависимости интенсивности второй гармоники от поверхности (111) фотонного кристалла кремний - опал (заполненные кружки) и коэффициента отражения излучения накачки (открытые кружки).

сти падения, что соответствует s - s-геометрии нелинейного взаимодействия. Интенсивность второй гармоники достигает максимума в окрестности длин волн излучения накачки $\lambda_{\omega} \simeq 880$ нм, что примерно на 20 нм сдвинуто в длинноволновую область от λ_{PBG} , измеренной при этом же угле падения. Для длин волн, короче 850 нм и длиннее 920 нм, интенсивность второй гармоники пренебрежимо мала. Интенсивность второй гармоники в максимуме примерно в 20 раз больше по сравнению с интенсивностью на краю пика и вплоть до 50 раз превышает значение интенсивности второй гармоники в области вне фотонной запрещенной зоны при $\lambda_{\omega} > 950$ нм. Спектральная ширина на полувысоте резонанса второй гармоники составляет примерно 20 нм, что примерно в 5 раз уже ширины пика в линейном отражении, соответствующему фотонной запрещенной зоне.

Основные результаты и выводы

 Разработан метод интерферометрической спектроскопии второй гармоники комбинированного измерения спектров интенсивности и относительной фазы второй гармоники. Метод представляет собой развитие метода интерферометрии второй гармоники, в котором измеряется относительная фаза волны ВГ, предложено измерение спектральной зависимости относительной фазы волны ВГ для различных длин волн излучения накачки в дополнение к спектру интенсивности ВГ. Такая комбинированная методика позволяет получить более полную информацию о спектральных параметрах нелинейно-оптического отклика. Методом интерферометрической спектроскопии экспериментально исследовано спектральное поведение квадратичного отклика границы раздела Si(111)-SiO₂ и Ge(111)-GeO_x. Измерены спектральные зависимости амплитуды (интенсивности) и фазы ВГ в диапазоне энергий фотона второй гармоники от 3,6 до 5 эВ. Обнаружены резонансные особенности в спектрах, обусловленные прямыми электронными переходами на поверхности кремния и германия в окрестности критической точки E_2 зонной структуры объёма кремния и германия в области энергии фотона ВГ 4.3 эВ.

- 2. Экспериментально исследовано спектральное поведение кубичного оптического отклика границы раздела Si(100)-SiO₂ в области длин волн накачки от 800 до 1100 нм. Обнаружены резонансы в спектре интенсивности отраженной третьей гармоники в областях энергий фотонов TГ от 4,4 до 4,65 эВ и от 3,4 до 4,0 эВ. Интенсивность TГ в коротковолновом резонансе возрастает приблизительно в 40 раз, в длинноволновом - в 10 раз по сравнению с нерезонансным сигналом TГ. Определено спектральное поведение компонент χ⁽³⁾_{xxxx} и χ⁽³⁾_{xxyy} тензора кубичной восприимчивости кремния.
- 3. В рамках формализма критических точек комбинированной плотности состояний развита феноменологическая модель спектрального поведения квадратичного и кубичного оптического отклика кремния. На её основе аппроксимированы экспериментальные спектральные зависимости интенсивности и фазы ВГ, определены параметры резонансов. Выделены вклады в спектры от критических точек E_1/E'_0 , E_2 , E'_1 . Показана чувствительность метода к типам критических точек зонной структуры. Параметры резонансов ВГ в кремнии, с частотами 3.8 эВ и 5.2 эВ близких к краю спектрального диапазона, определяются однозначно и устойчиво только при комбинированном анализе спектров как интенсивности, так и фазы волны ВГ. Критическая точка Е₂ зонной структуры германия имеет двумерный тип со ступенчатой формой линии и резонансной частотой 4.3 эВ. Показано, что резонансы интенсивности ТГ обусловлены трехфотонными резонансами кубичной восприимчивости в окрестности критических точек комбинированной плотности состояний зонной структуры объема кремния E_2 с энергией перехода 4,55 эВ и E'_0/E_1 с энергией 3,45 эВ, а также резонансом кубичной восприимчивости границы раздела Si(100)-SiO₂ при энергии 4,0 эВ.
- 4. Разработан и реализован метод интерферометрии электроиндуцированной второй гармоники для исследования зарядовых характеристик скрытых гра-

ниц раздела полупроводников. На примере границы раздела Si(111)-SiO₂ планарной структуры кремний - диоксид кремния - хром показаны диагностические преимущества метода при определении значений электрофизических параметров, таких как плотность заряда в слое диоксида кремния Q_{ox} и плотность поверхностных состояний Q_{it} . Показано, что при использовании метода интерферометрии электроиндуцированной второй гармоники погрешность при оценке плотности заряда в приграничном слое диоксида кремния уменьшается на порядок величины.

- 5. Экспериментально обнаружена генерация второй оптической гармоники дипольной природы в центросимметричном монокристалле кремния при протекании постоянного тока в приповерхностном слое кремния. Показано, что постоянный электрический ток с поверхностной плотностью j_{max} ~ 10³ A/см² приводит к нарушению инверсной симметрии кремния и индуцирует оптическую вторую гармонику в приповерхностном слое кремния (100), соответствующую дипольной квадратичной восприимчивости χ^{(2)d}(j_{max}) ~ 3 · 10⁻¹⁵ м/В.
- 6. Разработаны методические приложения спектроскопии второй гармоники к диагностике слабо скошенных поверхностей центросимметричных полупроводников. Для образца кремния (111) со слабо скошенной поверхностью измерены азимутальные анизотропные зависимости интенсивности и фазы ВГ. На основе решения обратной задачи определены соотношения между компонентами квадратичной восприимчивости и угол скоса, оказавшийся в данных образцах равным 2° ± 0.3°.
- 7. Исследовано спектральное поведение квадратичного нелинейно-оптического отклика периодических квантовых ям кремний оксид кремния в диапазоне толщин ям от 2 до 10 Å. Обнаружены квантоворазмерные резонансные особенности в интенсивности второй гармоники в диапазоне энергий фотона второй гармоники от 2.6 до 3.3 эВ и от 3.6 до 4.6 эВ. Форма линии и положение резонансов интенсивности второй гармоники интерпретированы как двухфотонный резонанс квадратичной восприимчивости, обусловленный прямыми электронными переходами между двумерными подзонами квантовых ям. Наблюдается монотонное уменьшение энергии на 60 мэВ при увеличении ширины ямы от 2.5 Å до 10 Å, значение энергии стремится к 1.28 эВ для объема а-Si. Зависимость интерпретируется как уменьшение ширины энергетической щели между квантоворазмерными подзонами кремниевых квантовых ям при увеличении толщины слоев кремния.
- 8. При генерации второй гармоники в образцах периодических кремниевых ям

обнаружена сильная азимутальная анизотропия первого или второго порядка, в зависимости от толщины структуры. Установлена связь симметрии азимутальной анизотропии ВГ с наведенной симметрией приготовления квантовых ям. Спектральная зависимость азимутальной анизотропии, проявляющаяся в переходе от симметрии первого порядка ко второму, интерпретирована как результат интерференции двух резонансных вкладов - азимутально изотропного и анизотропного с симметрией первого порядка.

- 9. Обнаружена генерация второй гармоники от монослоя кремниевых наночастиц с размерами вплоть до 2 нм. Обнаружены резонансные особенности поведения интенсивности второй гармоники от монослоя кремниевых наночастиц при перестройке длины волны излучения накачки от 710 нм до 860 нм, что соответствует энергии фотона на удвоенной частоте в диапазоне от 2,95 до 3,5 эВ. Спектральные зависимости интенсивности второй гармоники кремниевых наночастиц отличаются от контура интенсивности второй гармоники аморфного нанослоя кремния. Обнаружена модификация спектра интенсивности второй гармоники при уменьшении размеров кремниевых наночастиц. В диапазоне размеров от 100 до 10 нм наблюдается сдвиг в коротковолновую область более чем на 40 нм, что соответствует 0.2 эВ энергии фотона второй гармоники. В эксперименте сдвиг максимума в спектре интенсивности второй гармонике оказался на порядок больше, чем в простейшей модели потенциальной ямы конечной глубины. В случае кремниевых наночастиц малого размера появляется полоса уширения на длинах волн более 710 нм (3,48 эВ). При уменьшении размеров полоса уширения сдвигается в длинноволновую область.
- 10. Экспериментально исследованы спектральные нелинейно-оптические свойства нового наноструктурированного материала мезопористого кремния. Обнаружено резонансное усиление генерации ТГ в пленках мезопористого кремния в областях энергий фотонов ТГ от 3,4 до 4,0 эВ и от 4,3 до 4,65 эВ. Показано, что в результате наноструктурирования кремния происходит уширение резонансов кубичной восприимчивости в 1,5-2 раза и их длинноволновый сдвиг вплоть до 0,05 эВ. Определено отношение компонент тензоров кубичной восприимчивости мезопористого кремния и кремния, составившее |\(\chi_{xxxx}^{(3)} + \chi_{xxyy}^{(3)}|_{PS}/|\(\chi_{xxxx}^{(3)} + \chi_{xxyy}^{(3)}|_{Si} ≈ 0,4 и 0,06 для энергий фотонов ТГ 4,2 эВ и 4,55 эВ, соответственно. Обнаружено уменьшение анизотропного вклада в генерацию ВГ и ТГ с увеличением пористости, связанное с изменением симметрии пористого кремния от m3m к ∞/mm.

- 11. Обнаружено усиление интенсивности генерации третьей гармоники в $3 \cdot 10^2$ раза и интенсивности генерации второй гармоники в 50 раз в одномерных кремниевых фотонных кристаллах при перестройке длины волны излучения накачки на краю фотонной запрещенной зоны. Показано, что в спектральной области края фотонной запрещенной зоны одновременно усиливается генерация второй и третьей оптических гармоник. Исследована зависимость усиления сигнала ВГ от дисперсии показателей преломления мезопористого кремния: наибольшее усиление достигается на коротковолновом краю фотонной запрещенной зоны, если $n_{\omega} > n_{2\omega}$, и на длинноволновом, если $n_{\omega} < n_{2\omega}$.
- 12. Впервые обнаружено одновременное усиление генерации второй и третьей оптических гармоник на краю фотонной запрещенной зоны анизотропных фотонных кристаллов мезопористого кремния. Усиление интенсивности ВГ и ТГ интерпретируется как одновременное выполнение условий фазового синхронизма за счет анизотропии показателя преломления, наведенной анизотропией электрохимического травления исходной пластины Si(110). Показано, что спектральное и угловое положение резонансов интенсивности ВГ и ТГ в анизотропных фотонных кристаллах и микрорезонаторах мезопористого кремния зависят от азимутального угла поворота образца относительно плоскости падения и состояния поляризации излучения накачки.
- 13. Систематически исследованы эффекты усиления квадратичного и кубичного нелинейно-оптического отклика одномерных микрорезонаторов на основе фотонных кристаллов мезопористого кремния. Обнаружено резонансное усиление генерации второй и третьей гармоник при перестройке длины волны излучения накачки в спектральной области разрешенной моды микрорезонатора, составившее 5 · 10³ в случае ТГ и 2 · 10² в случае ВГ по сравнению с интенсивностью ВГ и ТГ вне фотонной запрещенной зоны. Резонанс с модой микрорезонатора исследован методами частотной спектроскопии ВГ и ТГ при перестройке длины волны накачки в диапазоне 730 - 1000 нм и угловой спектроскопии ВГ и ТГ при изменении угла падения излучения накачки при фиксированной длине волны.
- 14. Впервые наблюдалась генерация резонансной второй и третьей оптических гармоник в одномерных связанных микрорезонаторах на основе кремниевых фотонных кристаллов. Наличие двух одинаковых резонаторных слоев вызывает раздвоение разрешенной моды в линейном спектре и приводит к появлению трех резонансных особенностей в квадратичном и кубичном откликах при перестройке волны накачки в спектральной окрестности расщепленных

мод. Максимальное усиление интенсивности ВГ и ТГ составляет 10^2 и $2 \cdot 10^3$ соответственно. Показано, что положения резонансов в спектрах интенсивности ВГ и ТГ определяются количеством слоев и, следовательно, пропусканием промежуточного фотонного кристалла.

- 15. В рамках формализма матриц распространения развита модель кубичного и квадратичного отклика одномерных фотонных кристаллов и микрорезонаторов. На основе аппроксимации экспериментальных спектров показано, что усиление генерации ВГ и ТГ на краю запрещенной фотонной зоны обусловлено синхронизацией фаз парциальных волн гармоник, усилением амплитуды вышедших парциальных волн гармоник, а также пространственной локализацией поля накачки в ограниченном фотонном кристалле. На основе сравнения результатов эксперимента с расчетами объяснена зависимость резонансного усиления генерации гармоник на краях фотонной запрещенной зоны фотонных кристаллов от дисперсии показателей преломления. Основным механизмом резонансного усиления генерации ВГ и ТГ в разрешенной моде является локализация поля накачки внутри полуволнового резонаторного слоя, проявляющаяся в возрастании его амплитуды до 10 раз.
- 16. Экспериментально обнаружен эффект нелинейной дифракции света в трехмерных фотонных кристаллах. Обнаружена нелинейная дифракция на частотах второй и третьей гармоники в трехмерных фотонных кристаллах синтетических опалов, иммерсированных этанолом. Усиление генерации второй и третьей гармоник составило около одного порядка величины при углах падения накачки, соответствующих длинноволновому краю фотонной запрещенной зоны. Впервые зарегистрирована нелинейная дифракция в трехмерных фотонных кристаллах на частоте третьей гармоники одновременно в нескольких пространственных направлениях, соответствующих длинноволновом краям фотонных запрещенных зон в направлениях [111] и [-111]. Угловые положения максимумов нелинейной дифракции третьей гармоники связаны с выполнением условий фазового квазисинхронизма с участием векторов обратной решетки G_{111} и G_{-111} .
- 17. Обнаружено усиление генерации второй гармоники в образцах трехмерных фотонных кристаллов на основе опалов, заполненных кремниевыми микрокристаллитами с фактором заполнения, близким к единице. Спектры интенсивности второй гармоники демонстрируют резонансное усиление в 50 раз при перестройке длины волны излучения накачки через фотонную запрещенную зону. При увеличении угла падения излучения накачки, резонансы в

спектре интенсивности второй гармоники сдвигаются в коротковолновую область, коррелируя с угловой зависимостью положения фотонной запрещенной зоны. Показано, что дифракция излучения накачки на упорядоченной трехмерной диэлектрической решетке фотонного кристалла на основе опала, заполненного кремнием, и нелинейная дифракция на трехмерной решетке квадратичной поляризации приводят к резонансному возрастанию интенсивности генерации второй оптической гармоники при перестройке длины волны накачки через фотонную запрещенную зону.

Список цитируемой литературы

- [1] М. Кардона, Модуляционная спектроскопия. Москва: Мир, 1972.
- [2] W. Daum, H.-J. Krause, U. Reichel, H. Ibach, Identification of strained silicon layers at Si-SiO₂ interfaces and clean Si surfaces by nonlinear optical spectroscopy// Phys. Rev. Lett. - 1993. - Vol. 71, p. 1234.
- [3] M. Cardona, G. Harbeke, O. Madelung, U. Rössler, Semiconductors. V. 17, Pt. a and 17 Pt. b of Landolt-Börnstein, New Series, Group III Berlin: Springer-Verlag, 1982.
- [4] P. Lautenschlager, M. Garriga, L. Vina, M. Cardona, Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon // Phys. Rev. B - 1987. - Vol. 36, p. 4821.
- [5] T.V. Dolgova, V.G. Avramenko, A.A. Nikulin, G. Marowsky, A.F. Pudonin, A.A. Fedyanin, O.A. Aktsipetrov, Second-harmonic spectroscopy of electronic structure of Si/SiO₂ multiple quantum wells// Appl. Phys. B – 2002. – Vol. 74, p. 671–675.
- [6] D. S. Bethune, Optical harmonic generation and mixing in multilayer media: analysis using optical transfer matrix techniques// J. Opt. Soc. Am. B – 1989. – Vol. 6, p. 910.

Содержание диссертации отражено в следующих основных работах:

V. G. Avramenko, T. V. Dolgova, A. A. Nikulin, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, A. F. Pudonin, A. G. Sutyrin, D. Yu. Prokhorov, A. A. Lomov, Subnanometer-scale size effects in electronic spectra of Si/SiO₂ multiple quantum wells: Interferometric second-harmonic generation spectroscopy//Phys. Rev. B. - 2006. - V. 73. - P. 155321.

- [2] О. А. Акципетров, Т. В. Долгова, И. В. Соболева, А. А. Федянин, Анизотропные фотонные кристаллы и микрорезонаторы на основе мезопористого кремния// Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – С. 150.
- [3] A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, D. A. Kurdyukov, V. G. Golubev, M. Inoue, Nonlinear diffraction and second-harmonic generation enhancement in siliconopal photonic crystals// Appl. Phys. Lett. - 2005. - V. 87. - P. 151111.
- [4] I. V. Soboleva, E. M. Murchikova, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, Second- and third-harmonic generation in birefringent photonic crystals and microcavities based on anisotropic porous silicon // Appl. Phys. Lett. - 2005. -V. 87. - P. 241110.
- [5] M. G. Martemyanov, D. G. Gusev, I. V. Soboleva, T. V. Dolgova, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, G. Marowsky, Nonlinear optics in porous silicon photonic crystals and microcavities// Laser Physics. - 2004. - V. 14. - P. 677.
- [6] М. Г. Мартемьянов, Т. В. Долгова, А. А. Федянин, Генерация третьей оптической гармоники в одномерных фотонных кристаллах и микрорезонаторах // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 125. – С. 527.
- [7] О. А. Акципетров, Т. В. Долгова, Д. Г. Гусев, Р. В. Капра, М. Г. Мартемьянов, Т. В. Мурзина, И. В. Соболева, А. А. Федянин, Нелинейная оптика и нелинейная магнитооптика фотонных кристаллов и микрорезонаторов // Известия РАН, серия физическая. – 2004. – Т. 68. – С. 105.
- [8] M. G. Martemyanov, E. M. Kim, T. V. Dolgova, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, G. Marowsky, Third-harmonic generation in silicon photonic crystals and microcavities// Phys. Rev. B. - 2004. - V. 70. - P. 073311.
- [9] Д. Г. Гусев, М. Г. Мартемьянов, И. В. Соболева, Т. В. Долгова, А. А. Федянин, О. А. Акципетров, Генерация третьей оптической гармоники в связанных микрорезонаторах на основе пористого кремния // Письма в ЖЭТФ. – 2004. – Т. 80. – С. 737.
- [10] T. V. Dolgova, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, DC-electric-field-induced second-harmonic interferometry of the Si(111)-SiO₂ interface in Cr-SiO₂-Si MOS capacitor// Phys. Rev. B. - 2003. - V. 68. - P. 073307.
- [11] О. А. Акципетров, Т. В. Долгова, М. Г. Мартемьянов, Т. В. Мурзина, А. А. Федянин, Ю. Г. Фокин, Нелинейная оптика и нелинейно-оптическая диагностика наноструктур и фотонных кристаллов// Известия РАН, серия физическая. – 2003. – Т 67. – С. 242.
- [12] D. G. Gusev, I. V. Soboleva, M. G. Martemyanov, T. V. Dolgova, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, Enhanced second-harmonic generation in coupled microcavities based on all-silicon photonic crystals// Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 233303.

- [13] Т. В. Долгова, А. И. Майдыковский, М. Г. Мартемьянов, А. А. Федянин, О. А. Акципетров, Гигантская третья гармоника в фотонных кристаллах и микрорезонаторах на основе пористого кремния//Письма в ЖЭТФ. – 2002. – Т 75. – С. 17.
- [14] T. V. Dolgova, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, D. Schuhmacher, G. Marowsky, Optical second harmonic interferometric spectroscopy of Si(111)-SiO₂ interface in the vicinity of E₂ critical points // Phys. Rev. B. - 2002. - V. 66. - P. 033305.
- [15] T. V. Dolgova, A. I. Maidykovski, M. G. Martemyanov, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, G. Marowsky, V. A. Yakovlev, G. Mattei, Giant microcavity enhancement of second-harminc generation in all-silicon photonic crystals // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 2725.
- [16] T. V. Dolgova, V. G. Avramenko, A. A. Nikulin, G. Marowsky, A. F. Pudonin, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, Second-harmonic spectroscopy of electronic structure of Si/SiO₂ multiple quantum wells// Appl. Phys. B. – 2002. – V. 74. – P. 671.
- [17] T. V. Dolgova, D. Schuhmacher, G. Marowsky, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, Second-harmonic interferometric spectroscopy of buried interfaces of column IV semiconductors// Appl. Phys. B. - 2002. - V. 74. - P. 653.
- [18] T. V. Dolgova, A. I. Maidykovski, M. G. Martemyanov, A. A. Fedyanin, O. A. Aktsipetrov, D. Schuhmacher, G. Marowsky, V.A.Yakovlev, G. Mattei, N. Ohta, S. Nakabayashi, Giant optical second-harmonic generation in single and coupled microcavities on the base of one-dimensional photonic crystals // J. Opt. Soc. Am. B. 2002. V. 19. P. 2129.
- [19] Т. В. Долгова, А. И. Майдыковский, М. Г. Мартемьянов, Г. Маровский, Г. Маттей, Д. Шумахер, В. А. Яковлев, А. А. Федянин, О. А. Акципетров, Гигантская вторая гармоника в микрорезонаторах на основе фотонных кристаллов пористого кремния// Письма в ЖЭТФ. – 2001. – Т. 73. – С. 8.
- [20] O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, A. V. Melnikov, E. D. Mishina, A. N. Rubtsov, M. H. Anderson, P. T. Wilson, M. ter Beek, X. F. Hu, J. I. Dadap, M. C. Downer, Dc-electric- field-induced and low-frequency electromodulation second-harmonic generation spectroscopy of Si(001)-SiO₂ interfaces//Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 8924.