

Эффективная генерация второй гармоники при рассеянии в пористом фосфиде галлия

Л. А. Головань¹⁾, В. А. Мельников, С. О. Коноров, А. Б. Федотов, С. А. Гаврилов⁺, А. М. Желтиков, П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко, Г. И. Петров^{*2)}, Л. Ли^{*2)}, В. В. Яковлев^{*2)}

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, физический факультет, 119992 Москва, Россия

⁺Московский институт электронных технологий, 103498 Москва, Россия

^{*}University of Wisconsin -Milwaukee, Physics Department, WI 53211, Milwaukee, USA

Поступила в редакцию 27 июня 2003 г.

После переработки 22 июля 2003 г.

Экспериментально исследована генерация второй гармоники при рассеянии лазерного излучения на поверхности пористого фосфида галлия с характерными размерами пор и расстояниями между порами, сравнимыми с длиной волны излучения второй гармоники. Интенсивность сигнала второй гармоники от образцов с исходными кристаллографическими ориентациями поверхности (110) и (111) более чем на порядок превосходит интенсивность второй гармоники, генерируемой при отражении от монокристаллического фосфида галлия. Эффективность генерации второй гармоники для макропористого фосфида галлия значительно растет с уменьшением длины волны излучения на основной частоте. Обсуждается влияние эффектов локализации и рассеяния света на рост эффективности генерации и поляризационные свойства второй гармоники.

PACS: 42.65.Ky, 42.70.Nq, 78.67.—n

Успехи в области нелинейной оптики наноструктур открывают возможности создания новых уникальных материалов для лазерной физики и нелинейной оптики и разработки на их основе высокоэффективных оптоэлектронных устройств [1, 2]. Современные нанотехнологии, как показывают эксперименты с мезопористым кремнием [3–6], позволяют радикально изменять оптические свойства материалов, формировать структуры с сильным искусственным двулучепреломлением и находить новые пути решения проблемы фазового согласования для нелинейно-оптических взаимодействий [7].

Однако использование пористого кремния в оптике, в том числе нелинейной, и оптоэлектронике ограничено, во-первых, его поглощением, которое позволяет эффективно работать с ним лишь в инфракрасном диапазоне, во-вторых, невысоким квантовым выходом в случае мезопористых структур и, в-третьих, тем, что он остается centrosymmetricной средой, в которой некоторые нелинейно-оптические взаимодействия, например генерация второй гармоники (ВГ), запрещены в дипольном приближении. С этой точки зрения весьма перспективными представляются оптические применения пористого фосфида

галлия. Более широкая запрещенная зона GaP делает возможным его использование в красной и желтой спектральных областях видимого диапазона (длина волны больше 550 нм), а нецентросимметричность его кристаллической решетки обуславливает высокую дипольную квадратичную нелинейную восприимчивость (~ 200 пм/В), которая на два порядка превышает эту же величину для большинства кристаллов, применяемых для удвоения частоты [8].

Особый интерес к пористому фосфиду галлия вызван возможностью наблюдать в нем явление локализации света [9–11]. Этот эффект, аналогичный андерсоновской локализации электронов в среде с дефектами, обусловлен интерференцией волн, рассеянных на неоднородностях [12]. В результате возрастает время взаимодействия излучения с веществом и, следовательно, возможно увеличение эффективности всех оптических процессов, в том числе и нелинейных. Особенности нелинейно-оптических взаимодействий в разупорядоченных диэлектрических средах изучались как теоретически [13–15], так и экспериментально, например, в слоях порошка ниобата лития [15] и в порошковом лазере [16]. Однако полного понимания той роли, которую разупорядоченная среда играет в нелинейно-оптических процессах, еще нет. В частности, не проводилось сравнение с кристаллическими средами, кроме того, не

¹⁾e-mail: leo@vega.phys.msu.su

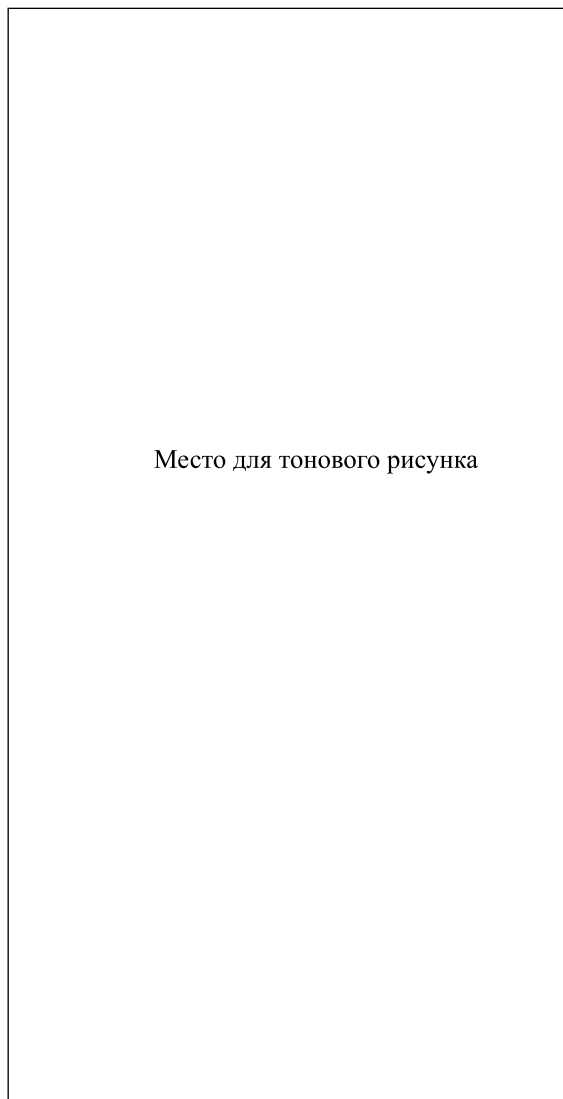
²⁾G. I. Petrov, L. Li, V. V. Yakovlev.

давались оценки эффективности таких преобразований.

Таким образом, пористый GaP представляется весьма перспективным материалом для создания новых нелинейно-оптических элементов. Тем не менее, нелинейно-оптические свойства этого материала изучены явно недостаточно. Можно отметить лишь работы [17, 18], в которых исследовалась генерация ВГ при распространении через пленку пористого GaP излучения лазера на Nd:YAG. Было обнаружено, что для пористого GaP с ориентациями поверхности (100) и (111) эффективность генерации ВГ увеличивается по сравнению с кристаллическим GaP, а ориентационная зависимость изменяется. Влияние же рассеяния в макропористых слоях GaP на эффективность процесса генерации ВГ оставалось до настоящего момента неизученным.

В настоящей работе исследована генерация ВГ в приповерхностных слоях макропористого GaP. Слои макропористого GaP были сформированы с помощью электрохимического травления *n*-GaP, легированного Te с концентрацией $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, с исходными ориентациями поверхностей (110) и (111) в 0.5 М водном растворе H_2SO_4 и растворе HF с этанолом (1:1), соответственно. Одна из пленок с ориентацией поверхности (110) была отделена от подложки. Толщины пористых слоев составили 40 и 10 мкм, соответственно. Нами использовались слои макропористого GaP со сравнительно низким оптическим качеством их обеих границ; в спектрах пропускания в инфракрасной и видимой областях отсутствовали характерные для интерференции максимумы и минимумы. Изображения поверхностей макропористого GaP, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии, приведены на рис.1. Как видно, размер неоднородностей (пор для поверхности (111), нанокристаллов для поверхности (110)) составляет порядка 600 нм. Для пленки с ориентацией поверхности (110) видна некоторая анизотропия кристаллических остатков.

Для накачки второй гармоники использовался лазер на Cr:форстерите с длиной волны $\lambda = 1250 \text{ нм}$, длительностью импульсов 60 фс, частотой повторения импульсов 25 МГц и энергией 6 нДж в импульсе. Преимуществом данной лазерной системы являлось отсутствие поглощения в фосфиде галлия, как на основной частоте, так и на второй гармонике. Излучение фокусировалось на образец с помощью линзы с фокусным расстоянием $F = 4 \text{ мм}$ с числовой апертурой $N.A. = 0.5$, падение излучения происходило по нормали. Для данных параметров диаметр пятна лазерного излучения на образце составлял около 1.5 мкм, а конфокальный параметр $\lambda/\pi(N.A.)^2$ – око-



Место для тонового рисунка

Рис.1. Изображения поверхности макропористого фосфида галлия, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии: (а) изготовленный на подложке с ориентацией поверхности (110), (б) изготовленный на подложке с ориентацией поверхности (111). Размер изображений составляет $10 \times 10 \text{ мкм}$

ло 2 мкм. Таким образом, основной вклад в сигнал ВГ давала область длиной в 4 мкм. Собранный той же линзой рассеянное излучение отводилось в систему регистрации (спектрометр Jobin-Yvon Triax 320) с помощью дихроичного зеркала. Для измерений ориентационных особенностей сигнала ВГ одновременно поворачивали на один и тот же угол направление поляризации волны основной частоты (пластинку $\lambda/2$) и анализатор (призму Глана) для ВГ, причем анализатор был параллелен или перпендикулярен поляризации излучения на основной частоте.

Дополнительную информацию о влиянии процесса рассеяния света на генерацию ВГ при рассеянии можно получить, изменяя соотношение длины волн ВГ и размера нанокристаллов. Для этого были выполнены эксперименты по генерации ВГ излучением параметрического генератора света. Применялась наносекундная лазерная система производства Solar Laser Systems, состоящая из задающего Nd:YAG генератора, преобразователя излучения с длиной волны 1.06 мкм в третью гармонику и параметрического генератора света. В качестве основной частоты использовалась холостая волна, которая плавно перестраивалась в спектральном диапазоне от 1 до 1.5 мкм. Импульсы длительностью 3 нс с энергией до 10 мДж генерировались с частотой 20 Гц. Излучение с *p*-поляризацией фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 5 см и падало на образец под углом 45°. Использовался слой пористого GaP на кристаллической подложке с ориентацией (110). Накачка была поляризована перпендикулярно кристаллографической оси [001]. Излучение ВГ, генерируемое при отражении и рассеянии от исследуемых образцов, собиралось линзой, анализировалось при помощи монохроматора МДР-6 и регистрировалось фотоэлектронным множителем в диапазоне 0.5–0.75 мкм.

Результаты ориентационных измерений ВГ представлены на рис.2. Для кристаллического GaP видны ярко выраженные ориентационные зависимости. Этот кристалл принадлежит к группе симметрии $\bar{4}3m$, а его тензор квадратичной нелинейной восприимчивости обладает единственным независимым элементом $\chi_{123}^{(2)} = \chi_{231}^{(2)} = \chi_{213}^{(2)}$. В этом случае для поверхностей (110) и (111) и нормального падения излучения можно легко получить следующие соотношения [19]:

$$I_{\parallel}^{(11)} \sim \sin^4 \phi \cos^2 \phi, \quad (1)$$

$$I_{\perp}^{(11)} \sim \sin^2 \phi (3 \cos^2 \phi - 1)^2, \quad (2)$$

$$I_{\parallel}^{(111)} \sim \cos^2 3\Phi, \quad (3)$$

$$I_{\perp}^{(111)} \sim \sin^2 3\Phi, \quad (4)$$

где угол ϕ отсчитывается от кристаллографического направления [001], угол Φ – от направления $[\bar{1}\bar{1}2]$. Как видно из рис.2, зависимости интенсивностей ВГ в кристаллическом GaP хорошо описываются вышеприведенными формулами.

Однако для макропористого GaP ориентационная зависимость является изотропной: интенсивность ВГ не зависит от взаимной ориентации поляризатора и образца. ВГ увеличивается на порядок по сравнению с кристаллическим GaP для макропористого

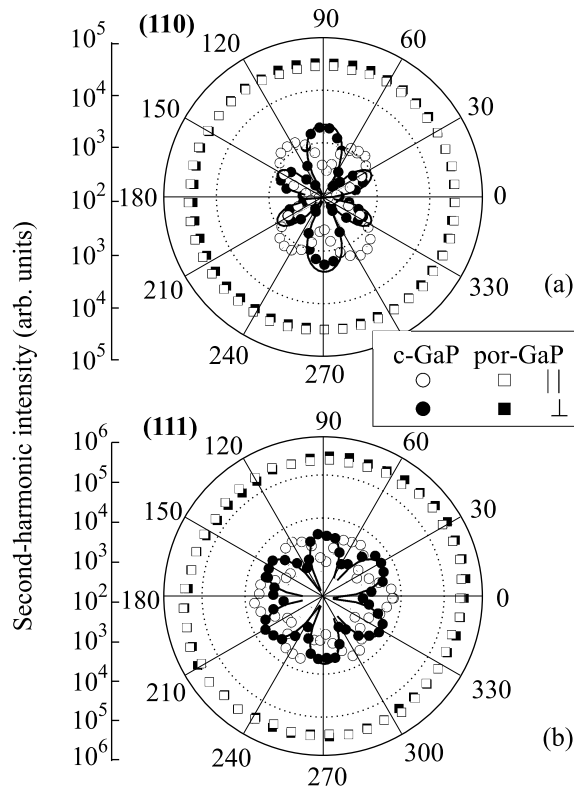


Рис.2. Ориентационные зависимости сигнала ВГ, полученные в параллельных (светлые символы) и скрещенных (черные символы) поляризаторах для кристаллического (кружки) и макропористого (квадратики) фосфида галлия с ориентациями поверхности (110) (а) и (111) (б). Сплошные и пунктирные линии соответствуют формулам (2), (4) и (1), (3), соответственно

GaP, изготовленного на поверхности (110) (рис.1а), и почти на два порядка для макропористого GaP, изготовленного на поверхности (111) (рис.1б). Стоит отметить, что в эксперименте излучение рассеянной ВГ собиралось не полностью, и увеличение телесного угла сбора излучения привело бы к увеличению отношения интенсивностей ВГ для макропористого и кристаллического GaP.

На рис.3 представлено отношение интенсивностей ВГ, генерируемой в макропористом и кристаллическом образцах GaP, в зависимости от длины волны накачки. Как видно, для всех используемых длин волн сигнал ВГ от макропористого образца выше, чем сигнал ВГ от кристаллического GaP. Интересно, что отношение этих сигналов существенно зависит от длины волны накачки; величина этого отношения с увеличением длины волны падает более чем на порядок.

Поскольку поверхности используемых пленок не обладали оптическим качеством, вряд ли можно свя-

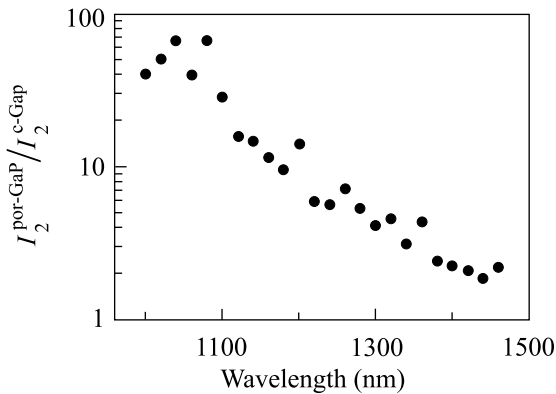


Рис.3. Интенсивность ВГ, генерируемой при рассеянии на макропористом GaP, нормированная на интенсивность ВГ, генерируемой при отражении от кристаллического GaP, в зависимости от длины волны основной частоты

зать обнаруженные эффекты с отражением излучения на основной частоте или частоте ВГ от границ раздела пористый GaP / кристаллический GaP для слоя на подложке и пористый GaP / воздух для свободной пленки. Кроме того, для случая излучения хром-форстеритового лазера жесткая фокусировка ограничивала влияние фазового согласования на процесс генерации ВГ.

Полученные результаты указывают на роль рассеяния в процессе генерации ВГ. Основной причиной изотропии полученных ориентационных зависимостей следует, видимо, считать распространение излучения (как накачки, так и генерируемой ВГ) в макропористой структуре под разными углами и его взаимодействие с различным образом ориентированными поверхностями кристаллов GaP. Оба эти фактора приводят к изменению ориентационных зависимостей. Регистрируемый нами сигнал, таким образом, будет представлять собой сумму сигналов из каждой точки по всему объему, который дает вклад в генерацию ВГ. Поскольку сигнал из каждой точки будет обладать своей ориентационной зависимостью, а последующие отражения приведут к искажению этой зависимости, и, кроме того, сбор сигнала осуществляется в достаточно большом телесном угле, суммарный сигнал ВГ будет практически полностью деполяризован. Увеличение времени взаимодействия излучения основной частоты с макропористой структурой вследствие многократного рассеяния, по-видимому, приводит к наблюдаемому в наших экспериментах увеличению эффективности генерации ВГ.

Ключевым параметром, определяющим режим линейного и нелинейного рассеяний электромагнитного излучения в разупорядоченной среде, является

отношение характерного размера неоднородностей структуры и длины волны излучения λ . Характерный размер неоднородностей (средний размер пор и кристаллических остатков в случае пористых материалов) определяет длину свободного пробега фотонов l и условия фокусировки излучения. Соотношение $l/\lambda \sim 1$ является критерием андерсоновской локализации света в разупорядоченных средах [10]. Поэтому сильная зависимость эффективности генерации ВГ в макропористом GaP от длины волны (рис.3) накачки может служить указанием на приближение к режиму андерсоновской локализации света. Анализ изображений поверхности пористых образцов фосфида галлия, исследовавшихся в наших экспериментах (рис.1), показывает, что характерное расстояние между нанокристаллами и характерный размер пор для этих образцов близки к длинам волн ВГ излучения хром-форстеритового лазера, так и ВГ холостой волны параметрического генератора света.

Предположение о локализации излучения в макропористом материале согласуется с результатами выполненных ранее экспериментальных исследований нелинейно-оптических явлений в мезопористом кремнии [6]. В частности, увеличение эффективности нелинейно-оптического преобразования зависит от параметров исходной пластины и условий электрохимического травления, которые определяют размеры и форму пор и нанокристаллов и, в конечном счете, близость к режиму андерсоновской локализации. Именно различием в этих факторах можно, по-видимому, объяснить заметную разницу в росте интенсивности ВГ для поверхностей с ориентациями (110) и (111).

Таким образом, в результате выполненных экспериментов по генерации второй гармоники в рассеивающих слоях пористого фосфида галлия установлено, что формирование наноструктур, размеры которых сравнимы с длиной волны второй гармоники, увеличивает эффективность преобразования во вторую гармонику более чем на порядок по сравнению с кристаллическим фосфидом галлия. Излучение на частоте второй гармоники при этом оказывается полностью деполаризованным. Рост интенсивности ВГ, генерируемой при рассеянии на макропористом фосфиде галлия, существенным образом зависит от длины волны излучения накачки, причем с уменьшением длины волны накачки происходит увеличение соотношения интенсивностей ВГ для макропористого и кристаллического GaP. Увеличение эффективности генерации второй гармоники в описанных выше экспериментах наблюдалось в условиях, соответствующих режиму локализации света в разупорядоченной

неоднородной структуре. Полученные экспериментальные результаты указывают на возможность создания эффективных преобразователей частоты и визуализаторов инфракрасного излучения.

Авторы выражают признательность В. Щеславскому за содействие в выполнении эксперимента. Настоящая работа была поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 02-02-17259, CRDF RE2-2369, NSF-ECS 9984225 и NIH R21RR16282 и программами Министерства промышленности, науки и технологий РФ.

1. A. G. Cullis, L. T. Canham, and P. D. J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997).
2. P. K. Kashkarov, L. A. Golovan, A. B. Fedotov et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B19**, 2273 (2002).
3. О. Г. Сарбей, Е. К. Фролова, Р. Д. Федорович и др., *ФТТ* **42**, 1205 (2000).
4. N. Künzner, D. Kovalev, J. Diener et al., *Opt. Lett.* **26**, 1265 (2001).
5. Л. П. Кузнецова, А. И. Ефимова, Л. А. Осминкина и др., *ФТТ* **44**, 780 (2002).
6. L. A. Golovan, L. P. Kuznetsova, A. B. Fedotov et al., *Appl. Phys.* **B76**, 429 (2003).
7. L. A. Golovan, V. Yu. Timoshenko, A. B. Fedotov et al., *Appl. Phys.* **B73**, 31 (2001).
8. R. L. Sutherland, *Handbook on Nonlinear Optics*, Marcel Dekker, Inc., New York-Basel-Hong Kong, 1996.
9. F. J. P. Schuurmans, D. Vanmaekelbergh, J. van de Lagemaat et al., *Science* **284**, 141 (1999).
10. A. Lagendijk, J. Gómez Rivas, A. Imhof et al., in *Photonic Crystals and Light Localization in the 21st century*, Ed. C. M. Soukoulis, Kluwer, Dordrecht, 2001, p. 447.
11. J. Gómez Rivas, A. Lagendijk, R. W. Tjerkstra et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4498 (2002).
12. M. Rusek and A. Orłowski, in *Optics of Nanostructured Materials*, Eds. V. A. Markel and T. F. George, John Wiley & Sons, 2001, p. 201.
13. В. М. Агранович, В. Е. Кравцов, *ЖЭТФ* **95**, 484 (1989).
14. V. E. Kravtsov, V. M. Agranovich, and K. I. Grigorishin, *Phys. Rev.* **B44**, 4931 (1991).
15. J. F. de Boer, A. Lagendijk, R. Sprik et al., *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3947 (1993).
16. M. A. Noginov, S. U. Egarievwe, N. Noginova et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B15**, 2854 (1998).
17. I. M. Tiginyanu, I. V. Kravetsky, G. Marowsky et al., *Phys. Stat. Sol. (a)* **175**, R5 (1999).
18. I. M. Tiginyanu, I. V. Kravetsky, J. Monecke et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2415 (2000).
19. P.-F. Brevet, *Surface Second Harmonic Generation*, Presses polytechnique et universitaires romandes, Lausanne, 1997.