

На правах рукописи



Атращенко Александр Васильевич

**Синтез и оптические свойства метаматериалов на основе
пористых полупроводников $A^{III}B^V$ и Si**

Специальность:

01.04.10 — «Физика полупроводников»

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург — 2015

Работа выполнена в Федеральном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) и в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургском национальном исследовательском университете информационных технологий, механики и оптики» (Университет ИТМО).

- Научный руководитель: кандидат физико-математических наук,
с.н.с., Евтихий Вадим Павлович
ФТИ им. А.Ф. Иоффе;
Университет ИТМО
- Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
Дзюба Владимир Пименович
ИАПУ ДВО РАН, г.н.с.
кандидат физико-математических наук,
Щербаков Максим Радикович
МГУ, н.с.
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский национальный
исследовательский Академический университет
Российской академии наук»
(СПб АУ РАН, Академический университет)

Защита состоится 21 января 2016 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.02 при ФТИ им. А.Ф. Иоффе, по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., дом 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А. Ф. Иоффе и на сайте www.ioffe.ru.

Отзывы об автореферате в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан 19 ноября 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.205.02, д.ф.-м.н.



Сорокин Лев Михайлович

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Революцией в области наноструктурированных материалов и структур стало создание в 2001 году метаматериалов. Это новое, динамично развивающееся направление мультидисциплинарных исследований на стыке науки о материалах, оптики и нанотехнологий. Возможность создания материалов с заранее известными и контролируемыми свойствами в соответствии с практическими задачами открывает путь к применению метаматериалов в различных областях, таких как: телекоммуникации, маскировочные покрытия, медицина, в частности – магнитно-резонансная томография, передача изображений с субволновым пространственным разрешением, перестраиваемые и активные материалы для линз, диэлектрических волноводов, а также во множестве прочих приложений фотоники и плазмоники.

Наиболее перспективными метаматериалами как в плане их синтеза, так и в плане необычных линейных и нелинейных оптических свойств, являются метаматериалы на основе сред из проводов, в том числе и гиперболические метаматериалы (однородная одноосная анизотропная среда, в которой диагональные компоненты тензора диэлектрической проницаемости имеют противоположные знаки). Необычные оптические свойства этих сред, такие как: отрицательный показатель преломления, частичная фокусировка, возможность передачи распределений электромагнитного поля со сверхразрешением и т.п. широко описаны в литературе. Работы, направленные на синтез и исследование свойств гиперболических и анизотропных метаматериалов, являются крайне актуальными для создания на основе таких материалов новых типов активных и пассивных устройств для фотоники.

Большинство экспериментальных работ по изучению свойств сред из проводов ограничиваются микроволновым диапазоном. Это связано с технологическими проблемами, возникающими при создании таких сред для более высокочастотного излучения. Поэтому синтез таких сред для терагерцового (ТГц), инфракрасного (ИК) и видимого диапазонов длин волн и исследование их свойств являются крайне актуальными.

Целью данной работы является разработка технологии электрохимического синтеза полупроводниковых (соединений $A^{III}B^V$ и Si) и диэлектрических (Al_2O_3) пористых матриц и сред из проводов на их основе, а также исследование свойств таких материалов в оптическом, ближнем ИК и терагерцовом диапазонах частот.

В ходе научных исследований были решены следующие задачи:

1. Предложены новые методики получения пористых кристаллов из полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ на основе модельных представлений о процессах электрохимического порообразования, отличных от модели порообразования «current-burst». Выявлены причины разрушения нанопористых слоев в процессе травления, которые заключаются в возникновении сильных механических напряжений из-за наличия продуктов травления внутри каналов пор.
2. Продемонстрирована возможность создания нано- и микропористых матриц на основе полупроводников $A^{III}B^V$ и Si с различными структурными и размерными параметрами для их применения в качестве матрицы для синтеза сред из проводов, работающих в различных частотных диапазонах.
3. Проведена оптимизация параметров синтеза оксида алюминия методом анодирования (анодированный оксид алюминия, АОА) для использования его в качестве основы для создания сред из нанопроводов (экспериментально найдены параметры заполнения и отжига мембран АОА, определены оптимальные геометрические параметры АОА для его дальнейшего заполнения металлами).
4. Предложены режимы электрохимического заполнения различными металлами (Cu, Au) нанопористых и микропористых матриц $A^{III}B^V$ и Si, а также АОА. Выявлены и объяснены факторы, ограничивающие предельные параметры (длина) нанопроводов, которые заключаются в высоком удельном сопротивлении осаждённого материала (металла) при электрохимическом методе синтеза сред из нанопроводов.
5. Показано, что гиперболический метаматериал на основе АОА, который заполнен золотом, и нанопористые матрицы на основе соединений $A^{III}B^V$ могут служить в качестве ультратонких поляризаторов в оптическом и ближнем ИК диапазонах длин волн.
6. Экспериментально и теоретически изучена диэлектрическая проницаемость среды из проводов на основе макропористой матрицы Si, заполненной Cu. Показано, что среда Si-Cu проявляет свойства метаматериала.
7. Экспериментально изучена эмиссия терагерцового излучения, возникающего под действием коротких фемтосекундных импульсов света из нанопористых полупроводниковых матриц на основе GaP. Установлено многократное увеличение эмиссии по сравнению с объёмным фосфидом галлия.

Основные положения, выносимые на защиту

1. При прохождении света через оптически тонкую среду, образованную золотыми нанопроводами в диэлектрической матрице, происходит существенное преобразование его поляризации. В частности, в зависимости от угла падения линейно-поляризованного света происходит поворот плоскости поляризации и/или возникновение эллиптической компоненты.
2. Анодное электрохимическое травление в импульсном режиме позволяет создавать полупроводниковые нанопористые матрицы с длиной пор, превышающей 100 мкм.
3. Нанопористые матрицы на основе соединений $A^{III}B^V$ представляют собой эффективную оптическую среду с показателями преломления, определяемыми степенью пористости, и поляризационными свойствами, обусловленными направлением и характером распространения пор.
4. Применение нанопористых полупроводниковых матриц вместо объемных полупроводников в источниках эмиссии терагерцового излучения, возбуждаемого фемтосекундными лазерными импульсами, позволяет многократно увеличить интенсивность эмиссии.

Научная новизна

1. Развито модельное представление, непротиворечиво описывающее электрофизические и химические механизмы анодных реакций, приводящих к зарождению и прорастанию пор при контакте полупроводника с различными электролитами.
2. Впервые показано, что нанопористые матрицы на основе соединений $A^{III}B^V$ могут служить основой для создания сред из проводов.
3. Впервые показано, что использование анизотропных сред (нанопористых полупроводниковых матриц) в качестве источников терагерцового излучения даёт увеличение интенсивности эмиссии терагерцового излучения под действием коротких импульсов света.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в том, разработана технология изготовления метаматериалов на основе пористых алмазоподобных полупроводников, диэлектриков и сред из проводов с новыми и необычными оптическими свойствами. **Достоверность** подтверждена современными методами исследований и результатами численного моделирования.

Публикации Результаты работы нашли отражение в **26** публикациях, среди них **восемь** в реферируемых журналах из перечня ВАК:

- A1.** Terahertz Pulse Emission from Nanostructured (311) Surfaces of GaAs / R. Adomavičius, J. Adamonis, A. Bičiūnas, A. Krotkus, A. Atrashchenko, V. Evtikhiev, V. Ulin, M. Kaliteevski, R. Abram // *Journal of Infrared, Millimeter and Terahertz Waves*. 2012. Т. 33, № 6. С. 599–604.
- A2.** Fabrication and optical properties of porous InP structures / A.V. Atrashchenko, V.N. Katz, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev, V.P. Kochereshko // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2012. Т. 44, № 7. С. 1324–1328.
- A3.** Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов / А.В. Атращенко, А.А. Красилин, И.С. Кучук, Е.М. Арысланова, С.А Чивилихин, П.А. Белов // *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2012. Т. 3, № 3. С. 31–51.
- A4.** Wire Metamaterials: Physics and Applications / C.R. Simovski, P.A. Belov, A.V. Atrashchenko, Yu.S. Kivshar // *Advanced Materials*. 2012. Т. 24, № 31. С. 4229–4248.
- A5.** Manipulating Polarization of Light with Ultrathin Epsilon-Near-Zero Metamaterials / P. Ginzburg, F.J. Rodríguez-Fortuño, G.A. Wurtz, W. Dickson, A.V. Zayats, A. Murphy, F. Morgan, R.J. Pollard, I. Iorsh, A. Atrashchenko, P.A. Belov, Y.S. Kivshar, A. Nevet, G. Ankonina, M. Orenstein // *Optics Express*. 2013. Т. 21, № 12. С. 14907–14917.
- A6.** Hyperbolic Metamaterials for Terahertz Applications / A. Atrashchenko, I. Shadrivov, V. Ulin, G. Li, P. Belov, Yu. Kivshar // 2013 7th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics (METAMATERIALS), С. 331-333, ISBN 978-1-4799-1229-2.
- A7.** Wire metamaterial based on semiconductor matrices / A. Atrashchenko, A. Nashchekin, M. Mitrofanov, V.P. Ulin, V.P. Evtikhiev // *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 2014. Т. 8, № 4. С. 325–327.
- A8.** Giant Enhancement of Terahertz Emission from Nanoporous GaP / A. Atrashchenko, A. Arlauskas, R. Adomavicius, A. Korotchenkov, V.P. Ulin, P. Belov, A. Krotkus, and V.P. Evtikhiev // *Applied Physics Letters*. 2014. Т. 105, № 20. С. 191905.

Апробация работы и личный вклад

Основные результаты работы докладывались на: XXXIX и XL международной школе и конференции по физике полупроводников «Яжовец» (Польша, Крыница-Здруй, 2010 и 2011), XVIII, XX, XXII и XXIII международных симпозиумах «Наноструктуры: физика и технологии» (Россия, Санкт-Петербург, 2010, 2014 и 2015; Нижний-Новгород, 2012), XII Всероссийской молодёжной конференции по физике полупроводников и наноструктур (Россия, Санкт-Петербург, 2010), конференции по физике и астрономии для молодых ученых Санкт-Петербурга и Северо-Запада «Физика.СПБ 2010» (Россия, Санкт-Петербург,

2010), всероссийской конференции и научной школе для молодых учёных «Новые материалы и нанотехнологии в электронике СВЧ» (Россия, Санкт-Петербург, 2010), международной школе по нанофотонике и фотовольтаике (Италия, Марatea, 2011), XIII международной конференции по физике связанных состояний в наноструктурах (Китай, Ханджоу, 2012), XLI научно-практическая конференцию с международным участием «Неделя Науки СПбГПУ» (Россия, Санкт-Петербург, 2012), международной конференции «Дни дифракции 2013» (Россия, Санкт-Петербург, 2013), молодежном семинаре «Взаимодействие терагерцового излучения с веществом» в рамках конференции «Фундаментальные основы лазероиндуцированных микро- и нанотехнологий» (Россия, Санкт-Петербург, 2013), XXII международном конгрессе по исследованию материалов (Мексика, Канкун, 2013), VII международном конгрессе по новым продвинутым электромагнитным материалам для микроволн и оптики «Метаматериалы 2013» (Франция, Бордо, 2013), XI всероссийской конференции по физике полупроводников (Россия, Санкт-Петербург, 2013), iNow 2014 (Санкт-Петербург, 2014), Международной зимней школе по физике полупроводников (Россия, Зеленогорск, 2015), Санкт-Петербургском научном форуме Наука и общество «Наноструктуры: физика и технологии» IX Петербургская встреча лауреатов Нобелевской премии (Россия, Санкт-Петербург, 2015) и на 40й Международной конференции по инфракрасным, миллиметровым и терагерцовым волнам (Гонконг, Китай, 2015).

Результаты исследований неоднократно обсуждались на семинарах в Университете ИТМО и в ФТИ им. А.Ф. Иоффе при участии ведущих мировых и российских учёных.

Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад диссертанта в опубликованные работы. Подготовка публикаций полученных результатов проводилась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим в статьях с первым соавторством. Все представленные в диссертации результаты получены лично автором. При разработке методов синтеза сред из проводов [A3, A4, A6] разработаны режимы заполнения и отжига пористых матриц, определены оптимальные геометрические параметры структур, проведена характеристика образцов. В работах, посвящённых развитию технологии синтеза пористых матриц на основе полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ [A6, A7] автор продолжает развивать метод анодного электрохимического травления, где было сделано описание происходящих эффектов и реакций. В работе [A5], посвящённой управлению поляризацией электромагнитных волн в сверхтонких метаматериалах, автором проведено численное моделирование в системе MatLab свойств такого материала и произведено сравнение с экспериментальными результатами. В статье [A2] все работы в большей части выполнены лично диссертантом. В публикациях [A1, A8],

посвященных эмиссии терагерцового излучения из пористых матриц и исследованию свойств сред из проводов в терагерцовом диапазоне частот, диссертантом выполнен синтез материалов и проведены измерения.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, **шести** глав, заключения, библиографии и одного приложения. Полный объем диссертации **150** страниц текста с **47** рисунками и **8** таблицами. Список литературы содержит **194** наименования.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи диссертационной работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава представляет собой обзор литературы, посвященный физическим свойствам и приложениям метаматериалов на основе сред из проводов. Дан обзор методов создания сред из проводов для различных частотных диапазонов и кратко рассмотрен вопрос о методах генерации терагерцового излучения из полупроводников $A^{III}B^V$. В выводах к этой главе обосновывается актуальность настоящей диссертационной работы. Отдельно представлена миссия работы в контексте глобальных вызовов.

Вторая глава посвящена методу анодного электрохимического травления нанопористых матриц в полупроводниковых соединениях $A^{III}B^V$ на примере GaP, а также электрохимическим методам заполнения таких матриц металлами, т.е. созданию сред из проводов на основе полупроводниковых матриц (на примере синтеза среды из проводов GaP-Cu).

Процесс порообразования в $A^{III}B^V$ (на примере GaP(111)B в щелочном растворе) начинается с формирования хемадсорбционного слоя анионов на поверхности кристалла, которые под действием скачка потенциала в слое Гельмгольца вступают в кооперативную реакцию нуклеофильного замещения, проходящую через атаку на антисвязывающие sp^3 -орбитали координационно-насыщенных атомов решетки. Такие реакции на поверхности кристалла становятся возможным только в кооперативном процессе и локализуются на компактных участках – зародышах пор. В этих реакциях образование новых химических связей сопровождается разрывом ранее существовавших химических связей в кристалле вдоль направления нуклеофильной атаки (вдоль [111]). В результате реакции образуется продукт неполного окисления GaP, представляющий собой полимерную сетку состава $[GaP(OH)_2]_n$, частично сохраняющую в себе связи исходного кристалла, которая отделяется от кристалла и освобождает под собой

поверхность для продолжения реакции. Данный механизм объясняет импульсный характер реакции и распространения пор в направлении $[111]B$ (выбор направления $[111]B$ происходит из-за того, что атака нуклеофила на $Ga^{+\delta}$ имеет меньший активационный барьер для формирования переходного комплекса по сравнению с аналогичным процессом с участием атомов анионной подрешетки $P^{-\delta}$).

Нанопористая матрица (Рисунок 1) была изготовлена методом анодного электрохимического травления из сильнолегированной подложки $GaP(111)B$ электронного типа проводимости в щелочном электролите KOH в потенциостатическом импульсном режиме.

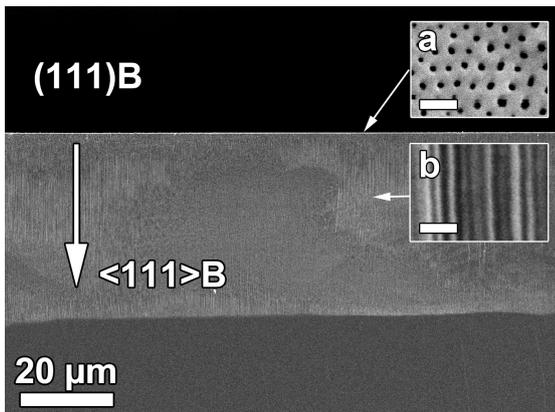


Рис. 1: Фотография скола пористого слоя GaP сделанная растровым электронным микроскопом (РЭМ). Пory направлены вдоль направления $[111]B$. (a) Поверхность пористого слоя GaP . (b) Скол средней части пористого слоя. Метки соответствуют 100 нм.

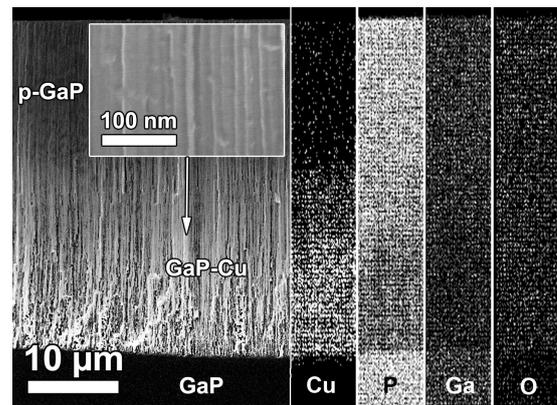


Рис. 2: РЭМ изображения скола нанокompозита $GaP-Cu$. Карта распределения элементов по PCMA (Cu, P, Ga, O) показана в правой части изображения. Относительная концентрация соответствует интенсивности проявления белого цвета. Светлые участки соответствуют большей концентрации.

Структурные параметры пористой матрицы приведены в таблице 1. Также, были изготовлены образцы толщинами 50, 150 и 370 (толщина исходной подложки) мкм. Это показывает, что использование импульсного травления для создания нанопористых матриц на основе полупроводников $A^{III}B^V$ позволяет избежать ограничения на толщину пористого слоя.

Электрохимическое осаждение металлов в каналы нанопористых матриц АOA может быть реализовано путём осаждения металлов из различных растворов электролитов на проводящее дно поры. Для получения пленки АOA со сквозными порами барьерный слой должен быть растворен остаточный барьерный окисный слой. На поверхность плёнки с помощью напыления наносят тонкий слой металла, который впоследствии будет использоваться в качестве катода. Затем получившийся образец помещают в электрохимическую ячейку для дальнейшего заполнения пор металлом.

Другой метод заполнения пор – это осаждение металла в нанопористую плёнку АOA с дополнительным слоем металла, напылённого на подложку. Ос-

Таблица 1: Структурные параметры нанопористой матрицы GaP и нанокompозита GaP-Cu, полученные с помощью РЭМ.

Параметр	Значение	Отклонение
Нанопористая матрица GaP		
Толщина пористого слоя	40 мкм	1 мкм
Форма поры	Равносторонний треугольник	—
Диаметр поры	26 нм	3 нм
Соотношение сторон	>1500	—
Толщина стенки	27 нм	5 нм
Степень пористости	65%	10%
Направление распространения пор	[111]B	—
Нанокompозит GaP-Cu		
Длина провода	10 мкм	3 мкм
Диаметр провода	26 нм	3 нм
Соотношение сторон	>350	—

новная особенность метода заключается в подготовке исходной подложки Al для последующего анодирования. Сначала на поверхность какого-либо материала (обычно используют стекло) напыляют слой (от 5 до 20 нм) золота. Затем на полученную поверхность напыляют слой Al (до 2 мкм). После этого анодируют алюминий. Когда пористая пленка АОА доходит до напыленного металла, из-за того что Al_2O_3 имеет плохую адгезию, барьерный слой выгибается над поверхностью металла. Поэтому, используя небольшое по времени химическое травление, можно вскрыть этот барьерный слой. Дальнейшее электрохимическое осаждение металла проводится при постоянном токе. Схематически процесс представлен на рисунке 3.

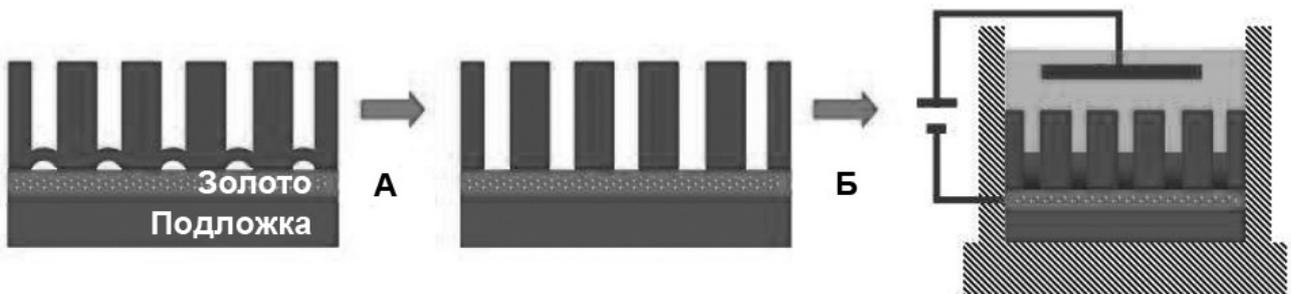


Рис. 3: Изготовление металлических нанопроводов с использованием нанопористой плёнки АОА на поверхности Al с дополнительным слоем металла. А - удаление дефектного барьерного слоя. Б - заполнение металлом.

Преимущество данного метода заключается в возможности последующего отжига при температуре до 1000 °С, что позволяет рекристаллизовывать практически любые металлы. Этот метод позволяет создавать отдельностоящие нанопровода (при удалении матрицы АОА). Недостатками данного метода являются необходимость вакуумного напыления различных материалов и малая толщина плёнки АОА. Небольшая толщина Al препятствует созданию высокоупорядоченных нанопористых плёнок АОА даже при использовании двустадийного процесса анодирования. При увеличении толщины алюминия больше 3 мкм

происходит самопроизвольное отслаивание пленки из-за возникающих механических напряжений.

Для осаждения металла в нанопористые полупроводниковые матрицы был развит другой подход. Осаждение металла (медь) в поры нанопористой матрицы GaP осуществлялось из 5% спиртового раствора CuCl_2 в импульсном режиме (амплитуда импульса - 15 Вольт) в течение 30 часов. Импульсный режим позволяет обновлять содержимое каналов пор и осуществлять осаждение металла у дна поры. Для формирования однородных нанопроводов (Рис. 2) в каналах нанопористой матрицы был выполнен многоэтапный отжиг в атмосфере водорода. В таблице 1 отражены структурные параметры нанопористой матрицы GaP и нанокompозита GaP-Cu, измеренные с РЭМ. РЭМ изображение скола нанокompозита GaP-Cu показано на Рис. 2. На вставке изображён детальный вид GaP-Cu, выглядящей как среда из проводов. Результат исследования, проведённого с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) показал следующее (без скобок – весовой %, в скобках (атомный %)): Ga – 49,06 (28,53); P – 19,43 (25,44); Cu – 20,75 (13,24); O – 4,20 (10,65). При длине нанопроводов 10 мкм фактор заполнения составил 70 %. Этот ввод подтверждается исследованием карт распределения элементов (Рис. 2).

В третьей главе приводятся результаты создания и исследования среды из проводов на основе макропористой матрицы Si, заполненной золотом, в терагерцовом диапазоне частот.

Для изготовления макропористой матрицы (с помощью фотоэлектрохимического травления) с треугольной решёткой (диаметр пор – 2 мкм, шаг решётки – 4 мкм) использовалась подложка Si(100) с электронным типом проводимости толщиной 250 мкм и удельным сопротивлением $\rho=5 \Omega \cdot \text{cm}$ (Рис. 4а). Для создания среды из проводов, использовался метод электрохимического осаждения металлов. Сначала на одну из сторон макропористой матрицы был напылен золотой слой в вакууме, затем осуществлялось осаждение золота из нецианистого водного раствора в течении 250 часов в потенциостатическом режиме при потенциале -0,8 В. Фактор заполнения пор был измерен с помощью гравиметрического метода и составил 70%. В результате была создана среда из золотых проводов (с размерами, соответствующими размерам пор в матрице, схематичный вид изображён на рисунке 4b), заключённая в слаболегированный кремний. Поверхность образца изображена на рисунке 4с (общая площадь поверхности среды из проводов составляет $2,25 \text{ cm}^2$).

Спектры пропускания исходной кремниевой подложки, пористой матрицы и среды из проводов исследовались с помощью терагерцовой спектроскопии с разрешением по времени. Для среды из проводов спектр пропускания измерен на различных углах падения (0, 5, 10 и 15 градусов), для пористой матрицы и для

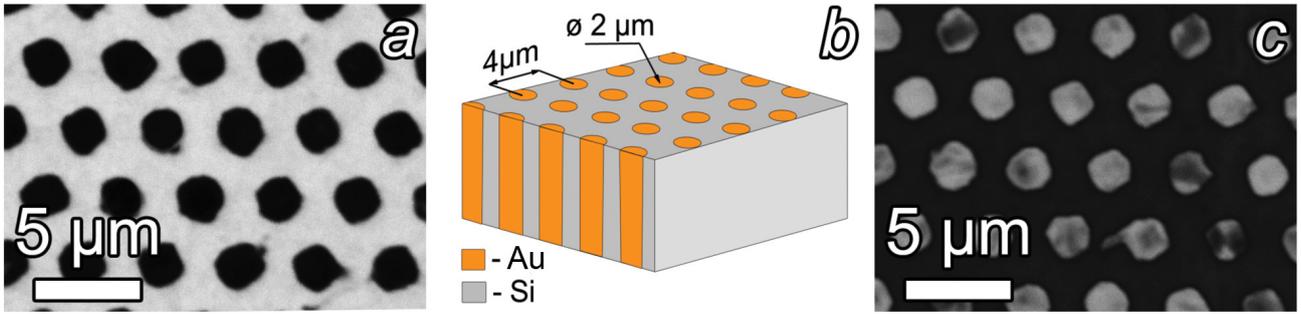


Рис. 4: Среда из проводов на основе композита Si-Au. (a) Поверхность макропористой матрицы Si. (b) Схематический вид среды из проводов. (c) Поверхность среды из проводов.

исходной кремниевой подложки измерение проводилось при нуле градусов. Из измеренных данных был определен показатель преломления для исходной кремниевой подложки – 3,45, и для незаполненной пористой матрицы $n_{eff,Si}^{THz}=2,67$. Полученный эффективный показатель преломления пористой матрицы хорошо согласуется с моделью Бруггермана для эффективной среды [D.A.G. Bruggeman, Ann. Phys. (Leipzig) **24**, 636-679 (1935)].

Для оценки величины показателя преломления среды из проводов было использовано численное решение уравнения Френеля для прохождения света сквозь плоскопараллельную изотропную диэлектрическую пластинку в воздухе [Д.В. Сивухин, Общий курс физики. Оптика. т. IV, М.: Наука (1980)]. Интенсивность ТГц излучения I , прошедшего сквозь образец, может быть найдена как:

$$I = I_0 \left[\cosh^2 \chi d + \left(\frac{\chi^2 - \alpha^2}{2\chi\alpha} \right)^2 \sinh^2 \chi d \right]^{-1}, \quad \chi = \frac{\omega}{c} \sqrt{n_1^2 \sin^2 \varphi - n_2^2}, \quad \alpha = \frac{\omega}{c} n_1 \cos \varphi,$$

где d – толщина образца, φ – угол падения, n_1 и n_2 – комплексные показатели преломления среды из проводов и воздуха, соответственно, ω – частота и c – скорость света.

Результаты вычисления показателя преломления приведены на рисунке 5a. Угловая зависимость показателя преломления на частоте 1,4 ТГц определённая из интерференции, которая наблюдалась в эксперименте, и сравненная с результатами вычислений по формуле Френеля, показана на Рис. 5b. Для нормального падения показатель преломления был равен показателю преломления вмещающей среды (Si), что хорошо коррелирует с теорией [S. Tuo, IEEE Transactions on Antennas and Propagation **51**(5), 1093–1099 (2003)]. Увеличение показателя преломления при увеличении угла падения обусловлено тем, что среда из проводов – одноосный материал, и поэтому прохождение электромагнитной волны под углом, отличным от нормали, становится зависимым от всех компонент тензора диэлектрической проницаемости. То есть, в нашем случае, увеличение угла падения приводит к возбуждению токов в проводах компонентами

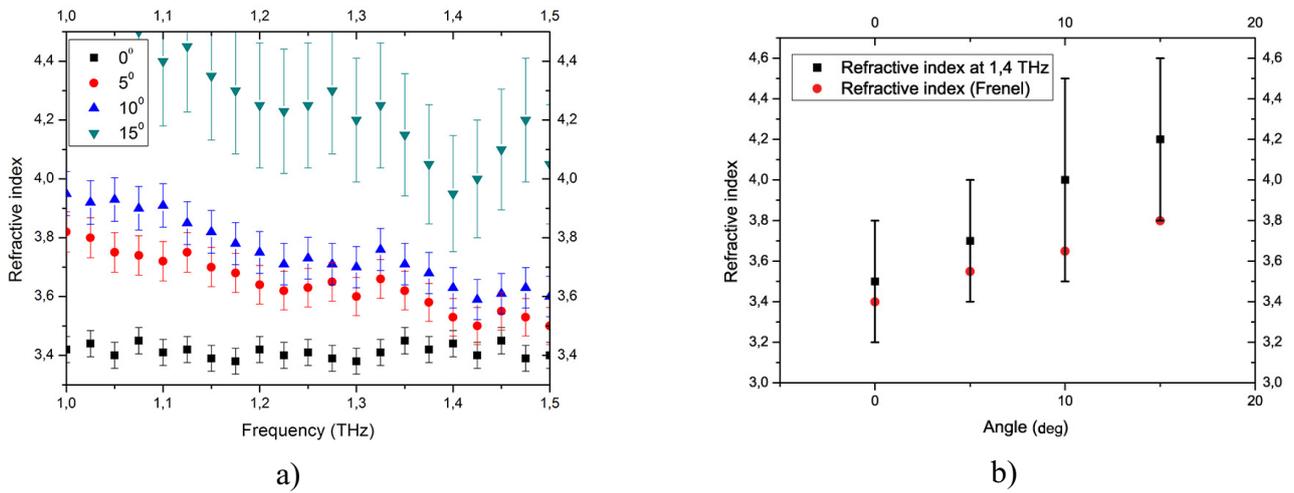


Рис. 5: Эффективный показатель преломления метаматериала для ТГц на основе среды из проводов. (а) Частотное распределение показателя преломления, полученное из численного решения уравнения Френеля. (б) Угловая зависимость показателя преломления на частоте 1,4 ТГц, определённая из интерференции в сравнении с результатами вычислений по формуле Френеля.

электрического поля, направленными вдоль провода. Таким образом, созданный образец среды из проводов проявляет свойства гиперболического метаматериала в частотном диапазоне от 1 до 1,5 ТГц [А4].

Четвертая глава посвящена исследованию процессов отражения и прохождения света через тонкий ($\lambda/20$) слой среды из нанопроводов. Показана возможность управления поляризацией (изменение от линейной к циркулярной поляризации, а также поворот на 90 градусов линейной поляризации) для проходящего и отраженного излучения.

Для того, чтобы показать, что среда из нанопроводов может выступать как «полуволновая» пластинка (вращение линейной поляризации на 90°) или «четвертьволновая» пластинка (преобразование линейной поляризации в циркулярную) были рассчитаны и измерены спектры прохождения и пропускания от среды из золотых нанопроводов как функции от угла падения электромагнитной волны. Компонента диэлектрической проницаемости ($\text{Re}(\varepsilon_{\perp})$) изменялась при фиксированном $\varepsilon_{\parallel} = 4 + 0, 1i$.

Параметры среды из золотых нанопроводов, необходимые для решения задачи преобразования поляризации линейно поляризованного падающего света в циркулярно поляризованный свет могут быть определены из зависимостей представленных Рисунке 6, где красная пунктирная кривая соответствует фазовому сдвигу $\Delta = \pi/2$ между компонентами ТЕ- и ТМ- поляризаций электрического поля. В тоже время, кривая из синих точек соответствует условию $\Delta = \pi$, необходимому для вращения плоскости поляризации на 90°. Пересечения (обозначены чёрными крестами) красных и зелёных кривых являются местами полного преобразования линейной поляризации в циркулярную. Пе-

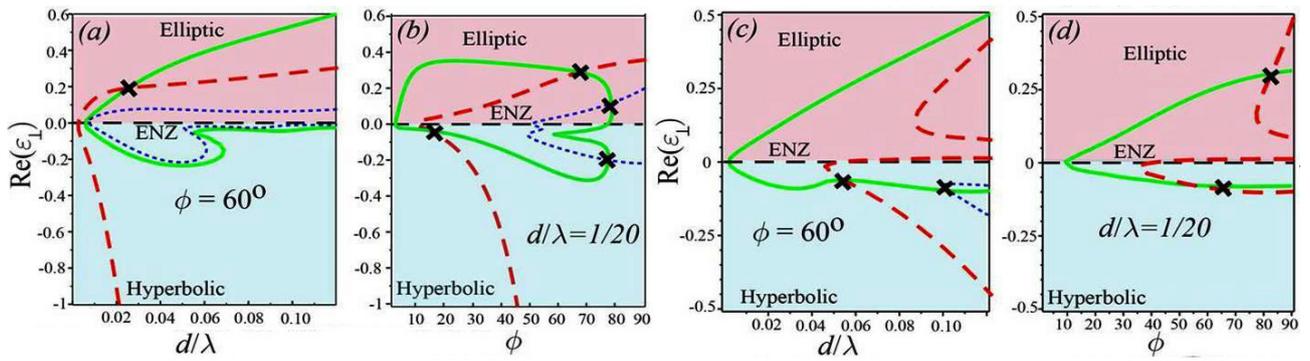


Рис. 6: Графики расчетных зависимостей параметров среды из золотых нанопроводов для измененной р-поляризации падающего света: (а, б) для отражения; (с, д) для прохождения. Красная кривая соответствует $\Delta = \pi/2$, голубая – $\Delta = \pi$, зелёная – $|\xi| = 1$. (а, с) угол падения $\varphi = 60^\circ$. (б, д) толщина среды из проводов $\lambda/20$. Материальные параметры: $\varepsilon_{\parallel} = 4 + 0,1i$ и $\text{Im}(\varepsilon_{\perp})=0,1$. Чёрные кресты являются точками пересечения, которым соответствуют места преобразования линейной поляризации в циркулярную (пересечения красных и зелёных кривых) и поворот на 90° линейной поляризации (пересечения синих и зелёных кривых).

ресечения синей и зелёной кривых соответствуют вращению на 90° линейной поляризации, как при отражении (рис. 6 а, б) так и при прохождении света (рис. 6 с, д) сквозь структуру. Как видно из рис. 6, преобразование поляризации происходит в окрестностях точек, где ε среды из проводов стремится к 0 даже для очень тонких слоев среды из проводов. Во всех рассмотренных случаях эффекты «полуволновой» и «четвертьволновой» пластинок возникают, когда показатель преломления гораздо меньше 1. Такая эффективность преобразования поляризации в традиционно используемых природных материалах может быть достигнута только в значительно более толстом слое (к примеру, для TiO_2 эффект «четвертьволновой» пластинки для длины волны 590 нм достигается при толщине 514 нм).

В **пятой главе** представлены результаты экспериментальных исследований и теоретического моделирования особенностей поляризации света, прошедшего сквозь нанопористую полупроводниковую матрицу с различными параметрами пор (направление распространения пор, материал заполнения пор). Экспериментально продемонстрирована возможность управления поляризацией за счет изменения параметров пор.

Два типа нанопористых матриц из InP были изготовлены методом анодного электрохимического травления. Образец 1 – поры распространяются вдоль направления [100] (перпендикулярно поверхности), образец 2 – поры вдоль направлений [111] (под углом к поверхности (100)). Диаметр пор 50-70 нм, толщина стенок 12-18 нм, дисперсия по размерам – не более 15%, соотношение сторон (длина поры к ее диаметру) – более 7500. Изображение двух образцов представлено на рисунках 7, 8. Поскольку размер пор меньше, чем длина волны света, то эти структуры можно описать однородной средой с эффективной

диэлектрической проницаемостью. Из экспериментальных данных установлено отсутствие гиротропии во всех образцах, т.е. отсутствие поворота поляризации линейно поляризованного света. При нормальном падении не происходит модификации поляризации прошедшего света сквозь образец 1 (Рис. 9). Также, можно заметить, что сумма параметров Стокса уменьшается с 95% (при 1,1 эВ) до 60% (при 0,77 эВ), это соответствует деполяризации, возникающей из-за увеличения рассеяния света на неоднородностях структуры.

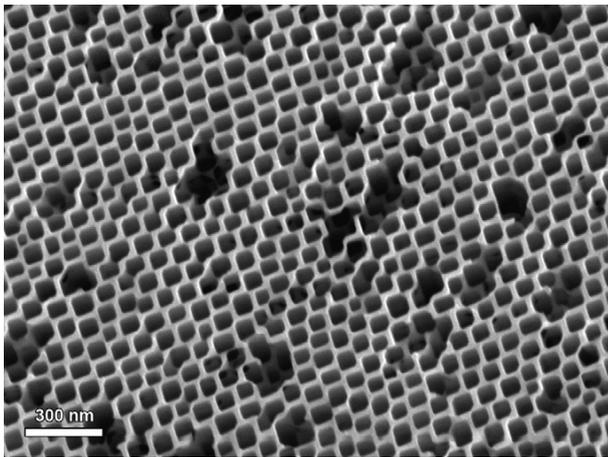


Рис. 7: РЭМ изображения пористой матрицы InP (набор 1). Поры направлены вдоль направления $[100]$.

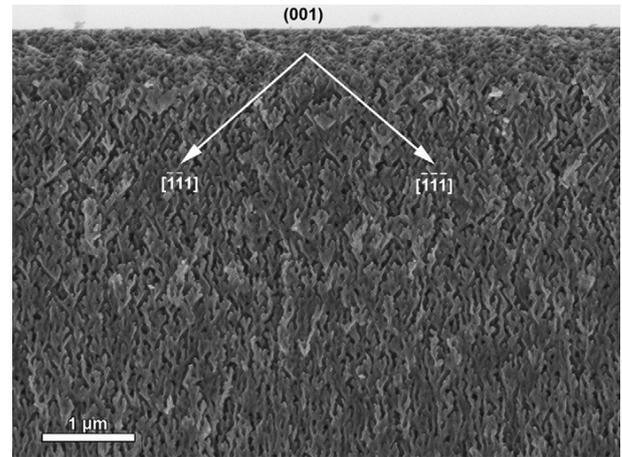


Рис. 8: РЭМ изображение скола нанопористой матрицы InP. Поры направлены вдоль направления $[111]$

Для образцов второго типа установлено наличие сильного двулучепреломления даже при нормальном падении света. Это вызвано тем, что поры ориентированы вдоль эквивалентных направлений $\langle 111 \rangle$. Эффект двулучепреломления указывает на то, что размеры пор (сечение и длина) могут быть различны в направлениях $\langle 111 \rangle_A$ и $\langle 111 \rangle_B$ кристалла. В результате, эта среда проявляет свойства эффективной одноосной среды, где показатели преломления для света распространяющегося вдоль и поперек пор различны. Для степени поляризации линейно поляризованного света, прошедшего через образец 2, в зависимости от угла между проекцией направления пор в образце на плоскость поверхности (100) и направлением поляризации линейно-поляризованного света, можно использовать формулу:

$$P(\phi) = \frac{(\sin 4\phi - 2\sin^2 2\phi)\sin^2(d/2)}{2 + (\sin 4\phi + 2\sin^2 2\phi)\sin^2(d/2)},$$

где ϕ – угол между проекцией направления пор в образце на плоскость поверхности (100) и направлением поляризации линейно-поляризованного света, $d = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta n \cdot l$ – оптическая толщина образца на длине волны λ , l – геометрическая толщина образца, Δn – различие между показателем преломления вдоль и поперек пор. Получено хорошее согласование теории и эксперимента при $\Delta n=0.1$ и $l=8,5$ мкм. Также, для демонстрации влияния изменения Δn_{eff} , были проведены

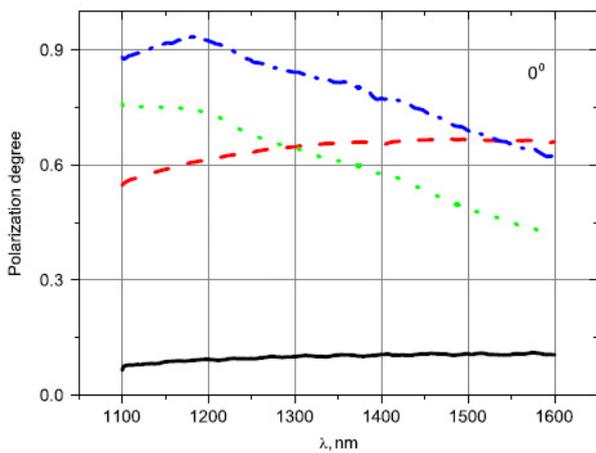


Рис. 9: Зависимость параметров Стокса от λ для набора 1 при нормальном падении света: P_{lin} – прерывистая линия, P_{lin}^{45} – непрерывная линия, P_{cir} – точечная линия, P_{tot}^2 (сумма квадратов параметров Стокса) – линия точка-тире.

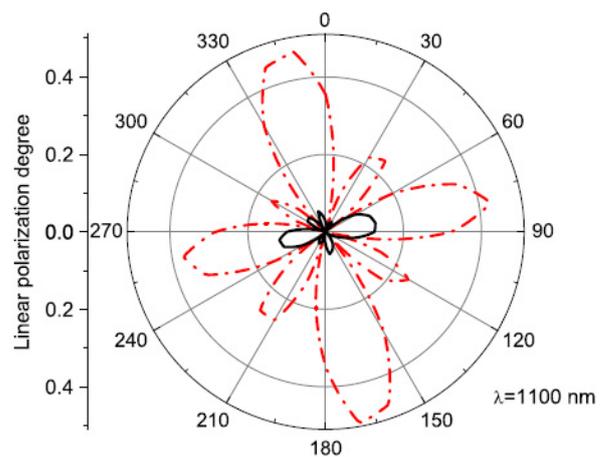


Рис. 10: Степень линейной поляризации линейно поляризованного света прошедшего сквозь образец набора 2, в полярных координатах. Красная линия относится к пустым порам, черная линия относится к порам заполненным $C_6H_{10}Br$.

измерения степени линейной поляризации линейно поляризованного света, прошедшего сквозь образец 2, поры которого были заполнены α -бромнафталином ($C_{10}H_7Br$) с показателем преломления 1,7 на длине волны 1100 нм. На рис. 10 показано изменение угловой зависимости степени поляризации для образца с пустыми порами и порами, заполненными этой жидкостью.

В шестой главе представлены результаты исследований эмиссии терагерцового излучения под действием фемтосекундных импульсов света из нанопористых матриц GaP(111) и GaAs(311). В обоих типах образцов обнаружено многократное усиление интенсивности эмиссии терагерцового излучения по сравнению с исходными объёмными.

Исследование эмиссии терагерцового излучения под действием фемтосекундных импульсов проводилось в широком спектральном диапазоне длин волн (515–930 нм) и уровней возбуждения. Известно [M. Reid, et al., PRB 72, 035201 (2005)], что для объёмных полупроводников, к примеру InAs, GaAs и InSb, со структурой цинковой обманки доминирующим эффектом ответственным за терагерцовую эмиссию является оптическое выпрямление индуцированное полем поверхностного заряда. Признаком этого процесса, является осциллирующая зависимость амплитуды терагерцовой эмиссии от угла азимутального вращения при фотовозбуждении плоскости (111) пропорциональная $\sin 3\phi$. В наших экспериментах, в пористых образцах GaP(111), в отличие от исходных объёмных, наблюдалась изотропное распределение. Амплитуда эмиссионного излучения зависела от энергии кванта возбуждающего излучения и резко возрастала по мере приближения энергии кванта к значению ширины запрещенной зоны для GaP

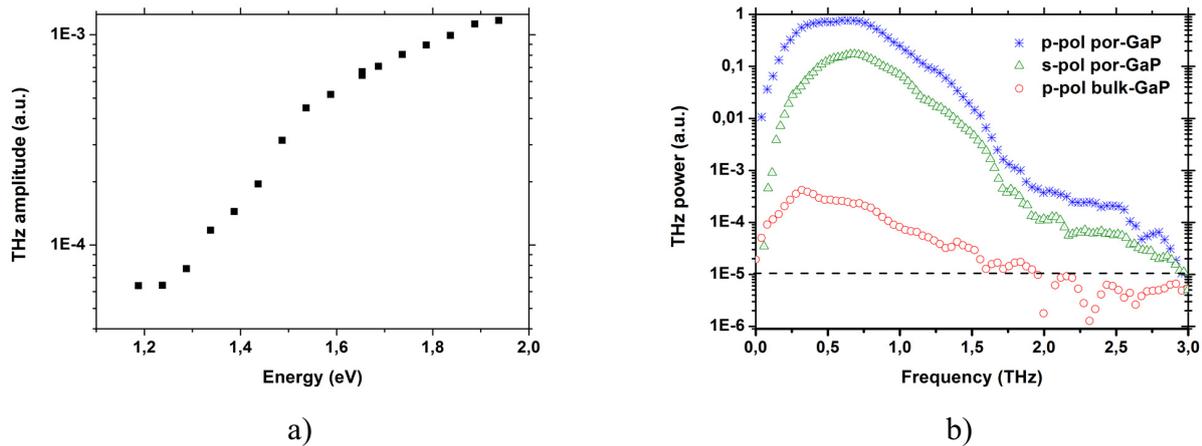


Рис. 11: **a)** ТГц спектр возбуждения из пористого GaP (нормированный на максимум при 2,406 эВ (515 нм)). Все точки были измерены при постоянном числе фотонов возбуждающего излучения и мощностью лазера в 50 мВт. Сигналы в диапазоне 1,15 - 1,25 эВ были сопоставимы с уровнем шума. **b)** Спектры терагерцового излучения (после Фурье-преобразования). Голубые звезды и зеленые прямоугольники – это ТГц спектры из пористого GaP (p- и s-поляризации ТГц излучения, соответственно). Красные круги – ТГц излучение (p-поляризации) из объемного GaP (ориентация кристалла соответствует максимумам при эмиссии с поверхности (111)). S-поляризация от объемного GaP не была обнаружена. Пунктирная черная линия – уровень шума (на 10^{-5}). Спектры были получены на длине волны возбуждения 515 нм и мощностью 550 мВт.

(рис. 11a). Максимальное значение интенсивности терагерцовой эмиссии из пористых образцов GaP было получено при длине волны возбуждения 515 нм.

Фурье-спектры эмиссии терагерцового излучения из пористого GaP и объемного фосфида галлия представлены на Рисунке 11 b. Все измерения были сделаны при постоянных параметрах фемтосекундного лазерного импульса (длина волны 515 нм, мощность 550 мВт). Обнаружено многократное увеличение эмиссии терагерцового излучения из пористых образцов по сравнению с объемными. Отметим, что в пористых образцах, в отличие от объемных, не наблюдалось насыщение интенсивности эмиссии с ростом уровня возбуждающего излучения. Полученные данные позволили сделать вывод, что обнаруженное усиление интенсивности эмиссии обусловлено увеличением поверхности в пористых образцах. В этом случае, фотовозбужденные носители более однородно распределены по объему образца и практически все находятся в области поля приповерхностного заряда, что обеспечивает более эффективное преобразование оптического излучения в терагерцовое. Дополнительной причиной обнаруженного эффекта является увеличение выхода терагерцового излучения из пористой подложки. Пористый слой не поглощает терагерцовое излучение из-за отсутствия свободных носителей (электронов), которые захвачены поверхностными состояниями, в отличие от объемного GaP. Помимо этого, уменьшение эффек-

тивного показателя преломления в пористых слоях по сравнению с объемным, увеличивает угол вывода терагерцового излучения из пористого слоя.

Заключительная часть

Основные результаты работы, состоят в следующем:

1. Предложены новые методики получения пористых кристаллов из полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$ на основе модельных представлений о процессах электрохимического порообразования, отличных от модели порообразования «current-burst». Выявлены причины разрушения нанопористых слоев в процессе травления, которые заключаются в возникновении сильных механических напряжений из-за наличия продуктов травления внутри каналов пор.
2. Продемонстрирована возможность создания нано- и микропористых матриц на основе полупроводников $A^{III}B^V$ и Si с различными структурными и размерными параметрами для их применения в качестве матрицы для синтеза сред из проводов, работающих в различных частотных диапазонах.
3. Проведена оптимизация параметров синтеза оксида алюминия методом анодирования (анодированный оксид алюминия, АОА) для использования его в качестве основы для создания сред из нанопроводов (экспериментально найдены параметры заполнения и отжига мембран АОА, определены оптимальные геометрические параметры АОА для его дальнейшего заполнения металлами).
4. Предложены режимы электрохимического заполнения различными металлами (Cu, Au) нанопористых и микропористых матриц $A^{III}B^V$ и Si, а также АОА. Выявлены и объяснены факторы, ограничивающие предельные параметры (длина) нанопроводов, которые заключаются в высоком удельном сопротивлении осаждённого материала (металла) при электрохимическом методе синтеза сред из нанопроводов.
5. Показано, что гиперболический метаматериал на основе АОА, который заполнен золотом, и нанопористые матрицы на основе соединений $A^{III}B^V$ могут служить в качестве ультратонких поляризаторов в оптическом и ближнем ИК диапазонах длин волн.
6. Экспериментально и теоретически изучена диэлектрическая проницаемость среды из проводов на основе макропористой матрицы Si, заполненной Cu. Показано, что среда Si-Cu проявляет свойства метаматериала.
7. Экспериментально изучена эмиссия терагерцового излучения, возникающего под действием коротких фемтосекундных импульсов света из нанопористых полупроводниковых матриц на основе GaP. Установлено многократное увеличение эмиссии по сравнению с объёмным фосфидом галлия.