

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

БЫКОВ АНТОН ЮРЬЕВИЧ

ОПТИЧЕСКИЕ И НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
В НАНОМАТЕРИАЛАХ С ЛИНЕЙНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ
СПЕКТРОМ

Специальность 01.04.21 - лазерная физика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
доцент Мурзина Т.В.

МОСКВА - 2016

Оглавление

Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	13
§ 1.1 Нелинейная поляризация бесконечной среды	13
§ 1.2 Нелинейно-оптические свойства однородной изотропной среды .	14
§ 1.3 Генерация электроиндуцированной второй гармоники	16
§ 1.4 Генерация токоиндуцированной второй гармоники (ТВГ) в полу- проводниках	17
1.4.1 Механизмы нарушения инверсной симметрии в центросим- метричных полупроводниках	17
1.4.2 Модель генерации токоиндуцированной второй гармоники в прямозонном полупроводнике	19
§ 1.5 Гиперрелеевское рассеяние света	21
§ 1.6 Метод накачка-зондирование	23
1.6.1 Метод накачка зондирование в линейном отклике	24
1.6.2 Возбуждение когерентных оптических фононов	29
1.6.3 Метод накачка-зондирование в нелинейном отклике	34
§ 1.7 Электронные и оптические свойства графена	36
1.7.1 Электронные свойства	36
1.7.2 Оптические свойства	39
1.7.3 Генерация токоиндуцированной ВГ в графене	42
§ 1.8 Электронные и оптические свойства топологических изоляторов	47
1.8.1 Введение в теорию топологических изоляторов	47
1.8.2 3D топологические изоляторы	52
1.8.3 Электронные свойства	53
1.8.4 Оптические свойства	57
Глава 2. Исследование генерации второй гармоники в много- слойном графене	64
§ 2.1 Экспериментальная установка и образцы	64

2.1.1	Методика изготовления образцов	64
2.1.2	Экспериментальная установка по наблюдению генерации ВГ	65
2.1.3	Установка для измерения линейных спектров	67
§ 2.2	Генерация второй оптической гармоники в многослойном графене	69
§ 2.3	Линейные спектры	69
§ 2.4	Квадратичный нелинейно-оптический отклик многослойного графена в отсутствие внешних полей	70
2.4.1	Анизотропия интенсивности второй гармоники	70
2.4.2	Исследование генерации ВГ от пленок графена на стеклянной подложке	72
2.4.3	Микроскопия оптической второй гармоники в многослойном графене	76
2.4.4	"Поперечные" электроиндуцированные эффекты при генерации ВГ	79
2.4.5	Генерация токоиндуцированной ВГ	80
§ 2.5	Обсуждение результатов	88
2.5.1	Генерация токоиндуцированной ВГ	88
§ 2.6	Выводы по второй главе	93
Глава 3. Изучения динамики линейного отражения топологического изолятора Bi_2Te_3		95
§ 3.1	Экспериментальная установка и образцы	95
3.1.1	Изготовление образцов	95
3.1.2	Установка для измерения динамики оптического отражения	96
§ 3.2	Измерения динамики отклика линейного отражения от объемных образцов Bi_2Te_3	97
3.2.1	Измерения динамики дифференциального отражения при температуре 90К	97
3.2.2	Температурные зависимости дифференциального отражения кристаллов Bi_2Te_3	103
3.2.3	Зависимости дифференциального отражения от мощности падающего излучения	109
§ 3.3	Выводы по третьей главе	111
Глава 4. Изучение динамики отклика второй оптической гармоники от пленок Bi_2Te_3		112

§ 4.1	Исследуемые образцы	112
4.1.1	Установка для измерения динамики генерации ВГ	114
4.1.2	Исследования электронной компоненты релаксации	115
4.1.3	Фурье-анализ высокочастотной компоненты сигнала. Идентификация колебательных мод оптических фононов	117
4.1.4	Симметричный анализ. Идентификация поверхностных фононных мод	121
4.1.5	Обсуждение результатов	124
§ 4.2	Измерения динамики отклика второй оптической гармоники от структур $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$	127
4.2.1	Измерения магнитного нелинейно-оптического эффекта Керра во второй гармонике	129
4.2.2	Выделение магнитоиндуцированного вклада в генерацию ВГ	129
4.2.3	Измерение динамики намагниченности в структурах $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$	134
4.2.4	Измерение динамики намагниченности в образцах сравнения $\text{Si}(001)/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$	135
§ 4.3	Выводы по четвертой главе	136

Введение

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию особенностей линейного оптического и квадратичного нелинейно-оптического откликов группы новых материалов, обладающих двумерными электронными состояниями с дираковским спектром - многослойного графена, трехмерного топологического изолятора Bi_2Te_3 и структуры топологический изолятор/ферромагнитный металл.

Актуальность темы диссертации

Исследование графена - двумерной аллотропной модификации углерода, образованной одним или несколькими монослоями атомов углерода, соединенных посредством sp^2 гибридизованных связей в гексагональную двумерную кристаллическую решётку [1], является одной из наиболее горячих и динамично развивающихся областей современной физики твердого тела. Интерес к данной области объясняется, с одной стороны, уникальными даже для двумерных систем электронными, механическими и оптическими свойствами графена, ежегодно приводящими к открытию все новых фундаментальных эффектов, с другой - достигнутым на настоящий момент высоким качеством получаемых образцов, открывающем многообещающие перспективы для практического применения.

Наиболее знаменательными среди фундаментальных физических свойств графена являются его электронные свойства [2]. Носители заряда в графене характеризуются линейным законом дисперсии и, соответственно, описываются гамильтонианом для безмассовых дираковских частиц [3, 4]. Подобные уникальные свойства электронного спектра в графене позволяют в лабораторных условиях осуществить экспериментальную проверку многих теоретических моделей квантовой электродинамики, физики высоких энергий и даже некоторых моделей квантовой гравитации. Линейная дисперсия электронов в графене приводит также и к другим интересным эффектам, среди которых два новых "хиральных" квантовых эффекта Холла [5–7], клейновское туннелирование [8] и т.д.

В настоящее время активно ведутся исследования с целью создания

на базе графена устройств микро- и наноэлектроники, спинтроники и оптоэлектроники. Необычайно высокая по сравнению с обычными полупроводниками подвижность носителей, достигающая $2,3 \times 10^5 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для образцов "подвешенного" графена [9] и $1,5 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ для графена на подложке Si/SiO_2 , и баллистический электронный транспорт на субмикронных расстояниях [1] позволяют надеяться на создание высокоскоростных полевых и одноэлектронных транзисторов на основе графена [3]. Вследствие малой атомной массы углерода, графен обладает крайне слабым спин-орбитальным взаимодействием, что обеспечивает высокий интерес к созданию устройств спинтроники на его основе, а постоянное оптическое поглощение порядка 2,3% на монослой в широком спектральном диапазоне [10] определяет перспективность использования графена в качестве материала для детекторов излучения, внешних электродов для солнечных батарей [11].

Несмотря на активное и комплексное изучение, оптические и, в особенности, нелинейно-оптические свойства графена остаются малоизученными. Лишь недавно появились первые работы по магнитооптике [12] и нелинейной оптике графена [13], и эта область все еще требует тщательного изучения.

Таким образом, актуальными являются задачи комплексного исследования нелинейно-оптических свойств графена и их модификации под действием протекающих в нем процессов, таких как внешние поля, механические напряжения, электронный транспорт. Одним из широко распространенных методов исследования свойств поверхности, границ раздела и тонких пленок является метод генерации второй гармоники (ВГ) [14]. Чувствительность эффекта генерации ВГ к нелинейно-оптическим свойствам поверхности или границ раздела обусловлена наличием симметричного запрета на генерацию ВГ в объеме centrosymmetric сред в дипольном приближении. Относительно недавно было показано теоретически и экспериментально [15, 16], что центральная симметрия в полупроводнике может быть нарушена при протекании электрического тока, что приводит к генерации второй гармоники, индуцированной током (ТВГ).

Наблюдение эффекта ТВГ в графене имеет фундаментальное значение в силу уникальных электронных свойств графена, его высокой проводимости и теоретически предсказанной возможности усиления на несколько

порядков за счет баллистического электронного транспорта и двумерности системы [15]. Кроме того, эффект ТВГ в графене имеет также и прикладное значение, поскольку позволяет безконтактно зондировать распределение плотности тока в устройствах графеновой электроники и спинтроники.

Второй группой соединений, в которых была реализована линейная дисперсия электронных состояний стали двумерные и трехмерные топологические изоляторы - материалы с сильным спин-орбитальным взаимодействием, приводящем к инверсии зонной структуры в окрестности центра зоны Бриллюэна [17, 18] и нетривиальной топологией зонной структуры, описываемой \mathbb{Z}_2 топологическим инвариантом [19]. Топологическая неэквивалентность объема топологических изоляторов и вакуума (описываемого как топологически-тривиальный изолятор с шириной запрещенной зоны $2mc^2$) приводит к появлению особого класса "спиральных" поверхностных состояний на поверхности 2D/3D топологической изолятора с линейным электронным спектром. Данные состояния уникальны тем, что они являются невырожденными по спину и защищены от обратного рассеяния симметрией относительно обращения времени [20]. Несмотря на сильное спин-орбитальное взаимодействие в объеме топологических изоляторов, приводящее к релаксации спинового порядка за доли пикосекунды [21], однозначная связь между спином электрона и его импульсом позволяет реализовать эффективный спиновый транспорт на поверхностных состояниях и а также инжекцию спин-поляризованных носителей заряда.

С фундаментальной точки зрения спиновая структура поверхностных состояний топологического изолятора приводит к возникновению множества фундаментальных эффектов, включающих в себя топологический магнитоэлектрический эффект и возникновение магнитного монополя-изображения, аномальный эффект Холла, возможность создания и наблюдения новых элементарных возбуждения, эквивалентных фермионам Майораны в топологических сверхпроводниках и на интерфейсе топологический изолятор-сверхпроводник [20, 22]

С практической точки зрения помимо изложенного потенциала для использования в виде устройств спинтроники, особенный интерес представляют топологические изоляторы допированные магнитными примесями и связанные с ферромагнитной пленкой за счет обменного взаимодействия [23, 24], а также значительный интерес представляет реализация

устойчивых к ошибкам протоколов квантовых вычислений на основе квантовых цепей в топологических сверхпроводниках и на интерфейсе топологический изолятор-сверхпроводник [20, 25].

Поскольку данные электронные состояния в 3D топологических изоляторах локализованы в пределах одной элементарной ячейки вблизи поверхности объемного материала перспективным являются развитие методов бесконтактного поверхностно-чувствительного зондирования их физических свойств, что обуславливает использование спектроскопии фотоэмиссии с временным разрешением (ARPES) [26] и методов, основанных на использовании квадратичных нелинейно-оптических эффектов таких как когерентные фотогальванические эффекты [27, 28] и генерация оптической второй гармоники [29]. Однако перечисленные эксперименты не являются однозначным наблюдением поверхностных состояний топологических изоляторов нелинейно-оптическими методами и данная область является мало изученной.

Помимо вышесказанного, важную информацию о физических свойствах системы можно получить, изучая динамику процессов, определяющих линейный или нелинейный оптический отклик. Подобный подход хорошо развит на основе оптической методики накачки-зондирования, позволяющей получать рекордное временное разрешение для объемных материалов, однако только начинает использоваться для изучения электронных процессов в топологических изоляторах [21, 30].

Цель работы

Цель диссертационной работы состояла в экспериментальном исследовании механизмов формирования линейного оптического и квадратичного нелинейно-оптического отклика группы новых материалов, обладающих двумерными электронными состояниями с дираковским спектром - многослойного графена, трехмерного топологического изолятора Bi_2Te_3 и структуры топологический изолятор/ферромагнитный металл, а также исследовании временных характеристик их оптического и нелинейно-оптического отклика. В рамках данной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Исследование особенностей квадратичного нелинейного отклика многослойного графена, полученного химическим газофазным осаждением, и изучение влияния протекания электрического тока на процесс генерации ВГ в графене

2. Исследование динамики линейного оптического отклика кристаллов Bi_2Te_3 в широком диапазоне температур и мощностей накачки
3. Исследование динамики квадратичного нелинейно-оптического отклика тонких пленок Bi_2Te_3 и гетероструктур $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$

Научная новизна

1. Впервые исследовано нелинейное рассеяние на частоте второй оптической гармоники в пленках химически осажденного многослойного графена. Методом микроскопии ВГ продемонстрировано, что основной вклад в нелинейное рассеяние дают «складки» между кристаллитами в поликристаллической пленке графена. .
2. Впервые изучены спектры генерации второй гармоники в пленках многослойного графена на подложке SiO_2/Si в условиях протекания электрического тока и показано, что наблюдается значительная, до 20%, модуляция интенсивности ВГ, зависящая от величины и направления электрического тока; предложено феноменологическое описание эффекта, основанное на снятии центральной симметрии структуры в присутствии тока.
3. Впервые исследована динамика дифференциального отражения кристаллов топологического изолятора Bi_2Te_3 при оптическом возбуждении излучением ближней инфракрасной области спектра. Впервые наблюдалось возбуждение всех четырех разрешенных когерентных фононных мод в этих условиях.
4. Впервые изучена динамика квадратичного нелинейно-оптического отклика тонких пленок Bi_2Te_3 . Впервые наблюдалось когерентное возбуждение ИК-активных объемных фононных мод в теллуриде висмута и возбуждение поверхностной A_1 моды, связанной с нарушением симметрии в приповерхностной области.

Защищаемые положения:

1. Генерация второй гармоники в многослойном графене, полученном методом химического газофазного осаждения, имеет существенную

некогерентную диффузную составляющую, связанную преимущественно с флуктуациями квадратичной восприимчивости в области неоднородной структуры графена в окрестности складок между микрорекристаллитами.

2. Протекание постоянного электрического тока через графен на подложке SiO_2/Si приводит к появлению дополнительного когерентного вклада в генерацию ВГ, определяемого величиной и направлением тока.
3. Динамика линейного дифференциального отражения кристаллов топологического изолятора Bi_2Te_3 определяется совокупностью процессов электронной и решеточной динамики, а именно динамикой газа свободных носителей заряда, их диффузией, нагревом кристаллической решетки в поле лазерного излучения и когерентным возбуждением оптических фононов. При этом использование в качестве накачки ИК излучения позволяет эффективно возбуждать все 4 рамановски-активные моды $A_{1g}^{1,2}$ и $E_g^{1,2}$ кристалла Bi_2Te_3 .
4. Динамика дифференциального сигнала отраженной и прошедшей ВГ в тонких пленках Bi_2Te_3 определяется совокупностью процессов динамической экранировки приповерхностного поля, диффузии носителей заряда и когерентного возбуждения ИК-активных оптических фононных мод. Наиболее интенсивной предположительно является поверхностная A_1 мода, связанная с приповерхностным понижением симметрии за счет обрыва связи и/или электрического поля.

Личный вклад Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены автором лично или при его непосредственном участии в “Лаборатории нелинейной оптики наноструктур и фотонных кристаллов” на кафедре квантовой электроники Физического факультета Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова, а также в фемтосекундном лазерном центре института спектроскопии РАН и в группе экспериментальной биофизики и нанотехнологий королевского колледжа в Лондоне (King’s College London), г. Лондон, Великобритания

Научная и практическая значимость работы состоит в расширении понимания механизмов, формирующих линейный и квадратичный

нелинейно-оптический отклик графена и представителя второго поколения сильных топологических изоляторов — теллурида висмута, в развитии феноменологических методов описания наблюдающихся в них эффектов, а также нелинейно-оптических экспериментальных методик диагностики таких сред. Результаты, полученные в диссертационной работе, демонстрируют новые возможности метода генерации ВГ для диагностики данных наноматериалов, в том числе для исследования электрон-фононного взаимодействия на поверхности топологического изолятора. С практической точки зрения изучавшиеся эффекты могут найти применение при создании оптических сенсоров.

Обоснованность и достоверность Результаты, представленные в диссертации, получены на основе многократно повторенных экспериментов, проведенных на современном научном оборудовании с использованием современных методов обработки данных. Экспериментальные данные подтверждены расчетами, основанными на адекватно выбранных физических моделях анализируемых процессов, а также не противоречат результатам других групп исследователей. Результаты исследований неоднократно обсуждены на семинарах и доложены на специализированных конференциях по проблемам, связанных с тематикой диссертационной работы. Большая часть результатов опубликована в международных и российских научных журналах. Это позволяет считать полученные результаты обоснованными и достоверными, а также полностью отвечающими современному мировому уровню исследований.

Апорбация работы Результаты работы обсуждались на российских и международных конференциях:

1. IONS-10 2011 (Саутгемптон, Великобритания)
2. IONS-NA-3 2011 (Стенфорд, Калифорния, США)
3. Frontiers in Optics/Laser Science (FiO/LS) 2011 (Сан-Хосе, Калифорния, США)
4. IONS-11 2012 (Париж, Франция)
5. 2nd Chinese-Russian Workshop on Laser Physics 2012 (Таньцзынь, КНР)
6. EOS Annual Meeting 2012 (Абердин, Великобритания)

7. IONS-13 2013 (Цюрих, Швейцария)
8. The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/The Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT) 2013 (Москва, Россия)
9. XII Российская конференция по физике полупроводников 2015 (Звенигород, Россия)

Основные результаты работы опубликованы в следующих статьях:

1. Second harmonic generation in multilayer graphene induced by direct electric current / A. Y. Bykov, T. V. Murzina, M. G. Rybin, E. D. Obraztsova // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2012. — Vol. 85, no. 12
2. Probing structural inhomogeneity of graphene layers via nonlinear optical scattering / A. Y. Bykov, P. S. Rusakov, E. D. Obraztsova, T. V. Murzina // Optics Letters. — 2013. — Vol. 38, no. 22. — P. 4589–4592.
3. Coherent lattice dynamics in topological insulator Bi_2Te_3 probed with time-resolved optical second-harmonic generation / A. Y. Bykov, T. V. Murzina, O. Nicolas et al. // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. — 2015. — Vol. 92. — P. 064305–1–064305–5.
4. Особенности когерентных фононов сильного топологического изолятора Bi_2Te_3 / О. В. Мисочко, А. А. Мельников, С. В. Чекалин, А. Ю. Быков // Письма в ЖЭТФ (Pis'ma v ZhETF). — 2015. — Т. 102, № 4. — С. 262–268.

ГЛАВА 1

Обзор литературы

§ 1.1. Нелинейная поляризация бесконечной среды

Электромагнитные явления в непрерывных средах описываются в общем виде системой уравнений Максвелла для электрического $\vec{E}(\vec{r}, t)$ и магнитного $\vec{B}(\vec{r}, t)$ полей [31] :

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \vec{j} \\ \operatorname{div} \vec{E} &= 4\pi \rho \\ \operatorname{div} \vec{B} &= 0, \end{aligned} \tag{1.1}$$

где $\vec{j}(\vec{r}, t)$ и $\rho(\vec{r}, t)$ - плотности тока и заряда, соответственно. Система уравнений Максвелла в общем случае не полна, так как не учитывает свойств среды, в пределах которой рассматриваются электромагнитные явления. В большинстве случаев входящие в правые части источники (заряды и токи) удается разложить в ряд по мультиполям:

$$\begin{aligned} \vec{j} &= \vec{j}_0 + \frac{\partial \vec{P}'}{\partial t} + c \cdot \nabla \times \vec{M} + \frac{\partial}{\partial t} (\nabla Q) + \dots \\ \rho &= \rho_0 - \nabla \cdot \vec{P}' - \nabla \cdot (\nabla Q) + \dots \end{aligned} \tag{1.2}$$

Здесь \vec{P}' , \vec{M} , Q, \dots - соответственно электрическая поляризация, намагниченность, электрический квадрупольный момент среды. Пренебрегая в (1.2) магнитодипольным слагаемым, а также высшими мультипольными моментами, преобразуем систему (1) к виду:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\ \operatorname{rot} \vec{B} &= \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{E} + 4\pi \vec{P}') + \frac{4\pi}{c} \vec{j} \end{aligned} \tag{1.3}$$

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(\vec{E} + 4\pi\vec{P}) &= 4\pi\rho \\ \operatorname{div}\vec{B} &= 0, \end{aligned}$$

В приведенной системе единственным зависящим от времени источником является поляризация, материальное уравнение для которой необходимо задать для полного описания отклика среды на внешнее воздействие. В общем случае поляризация является сложной нелинейной функцией внешнего поля, однако в средах с малой нелинейностью поляризацию в дипольном приближении можно разложить в ряд по степеням поля накачки [31]:

$$\vec{P}(\vec{E}) = \hat{\chi}^{(1)}\vec{E} + \hat{\chi}^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \hat{\chi}^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \quad (1.4)$$

Таким образом, выражение (1.4) представляет собой материальное уравнение для слабонелинейной однородной среды в пренебрежении эффектами запаздывания. Вышеприведенное разложение справедливо лишь при достаточно малых полях накачки по сравнению с внутриатомным полем. В большинстве стандартных экспериментов это условие выполняется, поскольку величина внутриатомного поля составляет $\simeq 10^7$ Гс, в то время как напряженность поля на выходе стандартного лазера составляет $\simeq 10^3$ Гс.

Нелинейно-оптический отклик среды определяется первым исчезающим слагаемым в разложении (1.4). Квадратичная по полю компонента нелинейной поляризации является источником таких процессов как генерация второй гармоники, генерация суммарной и разностной частот, эффект Поккельса. Более подробно взаимодействие нелинейной среды с внешним полем будет рассмотрено в следующих разделах данной работы.

§ 1.2. Нелинейно-оптические свойства однородной изотропной среды

Рассмотрим взаимодействие слабонелинейной среды с внешним полем. Ограничимся рассмотрением сигнала с дискретным временным спектром:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \left(\sum_n \vec{E}_{0,n} \exp(-i\omega_n t + i\vec{k}\vec{r}) + K.C. \right), \quad (1.5)$$

В силу малости вклада магнитного поля излучения мы не будем его учитывать и рассмотрим лишь взаимодействие электрического поля волны

с веществом. Из феноменологического описания (1.4) следует, что поляризация \vec{P} будет содержать фурье-компоненты не только с частотами падающего поля ω_n, ω_m , но и с комбинационными частотами $\omega_n \pm \omega_m$, в том числе с кратными частотами $2\omega_n, 3\omega_m$ и так далее. В контексте данной работы основной интерес представляет отклик второй гармоники и соответственно дальнейшее рассмотрение в основном будет ограничено свойствами и механизмами квадратичной нелинейности. $\chi^{(2)}$ - тензор третьего ранга, содержит в общем случае 27 элементов, однако, благодаря наличию у среды определенных свойств симметрии, не все элементы независимы. Компоненты тензора квадратичной восприимчивости преобразуются следующим образом при преобразовании координат $x_j \rightarrow x_{j'} = -x_j$:

$$\chi_{i',j',k'}^{(2)} = \frac{\partial x_{i'}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial x_{j'}}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial x_{k'}}{\partial x_k} \cdot \chi_{i,j,k}^{(2)} = -\chi_{i,j,k}^{(2)} \quad (1.6)$$

Таким образом, для центросимметричных сред, свойства которых, исходя из соображений симметрии, должны быть инвариантны по отношению к преобразованию инверсии, необходимым образом приходим к условию равенства нулю всех компонент тензора квадратичной восприимчивости в дипольном приближении. Так как проведенная цепочка рассуждений справедлива для любого тензора нечетного порядка, то приходим к выводу, что зануляются также все компоненты тензоров восприимчивостей высших четных порядков в дипольном приближении.

Однако на поверхности любого вещества центральная симметрия неизбежно нарушается, поэтому генерация второй гармоники возникает при отражении от поверхности даже у центросимметричных материалов [32]. Для поверхности изотропной среды и системы координат, в которой ось OZ направлена по нормали к поверхности, а оси OX и OY лежат в плоскости поверхности, отличными от нуля оказываются следующие компоненты квадратичной восприимчивости:

$$\chi_{zzz}, \chi_{zxx}, \chi_{zyy}, \chi_{xxz}, \chi_{yyz} \quad (1.7)$$

Путем несложных выкладок можно показать, что для вышеуказанных компонент (1.7) квадратичной восприимчивости генерация второй гармоники разрешена только для PP и SP комбинаций поляризаций волн накачки и второй гармоники (так называемый S -запрет). Необходимо отметить, что приведенное описание учитывает только локальный отклик системы

на внешнее электромагнитное поле, т.к. рассмотрение производится в дипольном приближении. В более общем случае отклик нельзя считать локальным, поляризация в некоторой точке зависит от значений внешнего поля в ее окрестности.

§ 1.3. Генерация электроиндуцированной второй гармоники

Одним из методов снятия инверсной симметрии среды является наложение статического поля. В этом случае наблюдается эффект генерации электроиндуцированной второй гармоники (ЭВГ), связанный с компонентой нелинейной поляризации следующего вида:

$$\vec{P}^{(3),D}(2\omega) \sim \hat{\chi}^{(3)}(2\omega; \omega, \omega, 0) : \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}_{dc}(0), \quad (1.8)$$

где $\chi^{(3),D}(2\omega; \omega, \omega, 0)$ - тензор кубичной дипольной восприимчивости среды, а $\vec{E}_{dc}(0)$ - напряженность электростатического поля в среде.

Эффект генерации ВГ чувствителен к зарядовым состояниям поверхности и приповерхностного слоя, особенно для полупроводников. Впервые эффект зависимости интенсивности ВГ от приложенного к поверхностям серебра и кремния электростатического поля наблюдался в работе [33]. Поле на поверхности металла или полупроводника создавалось с помощью электрохимической методики, что позволяло достигать больших напряженностей электростатического поля при малых прикладываемых разностях потенциала, а также обеспечивало отсутствие тока через границу раздела электролит-полупроводник. Явление генерации ЭВГ на границе раздела электролит-полупроводник было исследовано в работах [34], [35]. Было изучено влияние на интенсивность ЭВГ уровня легирования полупроводника, плотности поверхностных состояний и типа электролита. Использование электрохимического метода для достижения больших электростатических полей накладывало ограничения на исследуемые структуры, а также на диапазон значений прикладываемых полей. В работах [36], [37] явление генерации ЭВГ было впервые исследовано на границе раздела полупроводник-диэлектрик с использованием металл-оксид-полупроводник (МОП) структуры. В этих работах была изучена зависимость интенсивности ЭВГ от приложенного напряжения, которая имела вид, близкий к параболическому, а также влияние толщины оксидной пленки на интен-

сивность ВГ. Более комплексные исследования по спектроскопии ЭВГ проведены в работе [38], в которой изучалась граница раздела Si(001)-SiO₂. В ней также представлена феноменологическая модель, которая содержит полное описание возникновения и распространения волны ЭВГ в области пространственного заряда кремния, учитывающее запаздывание волны ВГ из-за сравнимой с длиной волны глубиной проникновения электростатического поля и реальное пространственное распределение электростатического поля внутри полупроводника. Также в работе было изучено влияние на генерацию ЭВГ поверхностных состояний, зарядовых ловушек в слое оксида, уровня легирования полупроводника и длины волны накачки. В подобной "поперечной" геометрии (статическое поле перпендикулярно поверхности образца) для генерации ЭВГ разрешенными оказываются *sp* и *pp* комбинации поляризации накачки и ВГ, при этом азимутальная анизотропия интенсивности ЭВГ совпадает с анизотропией интенсивности кристаллографической ВГ.

Эффект генерации ЭВГ при наложении электростатического поля параллельно поверхности полупроводника исследовался в работах [39], [40], в которых было продемонстрировано, как эффект генерации ЭВГ может быть использован для изучения границы раздела металл-полупроводник. Была продемонстрирована возможность полного разделения спектральных зависимостей интерфейсного и объемного вкладов в ВГ.

§ 1.4. Генерация токоиндуцированной второй гармоники (ТВГ) в полупроводниках

1.4.1. Механизмы нарушения инверсной симметрии в центросимметричных полупроводниках

Как уже упоминалось ранее, специфика центросимметричных материалов состоит в том, что для них все компоненты тензоров восприимчивостей четного порядка в дипольном приближении от объема среды тождественно обращаются в ноль и, как следствие, объемная дипольная вторая гармоника в них отсутствует. Имеющийся малый вклад второй гармоники от объема центросимметричных сред обусловлен в основном квадрупольной добавкой к квадратичной восприимчивости и феноменологически описывается с помощью введения квадрупольной добавки к нелинейной

поляризации следующего вида: $\vec{P}_Q^{2\omega} \propto \chi_Q^{(2)} : \vec{E}^\omega \nabla \vec{E}^\omega$. Однако при наличии поверхности происходит нарушение инверсной симметрии в тонком приповерхностном слое, что обеспечивает относительно большой дипольный вклад в квадратичную нелинейную восприимчивость от поверхности. Различают следующие основные механизмы нарушения инверсной симметрии в приповерхностном слое centrosymmetric материалов:

- Нарушение инверсной симметрии за счет нарушения трансляционной симметрии в приповерхностном слое, т.е. из за "обрыва" кристаллографической структуры в направлении нормали к поверхности [41]. Феноменологически описывается введением дополнительного вклада в нелинейную поляризацию вида $\vec{P}_{surf}^{2\omega} \propto \chi_s^{(2)} : \vec{E}^\omega \vec{E}^\omega$, где $\chi_s^{(2)}$ - тензор поверхностной дипольной квадратичной восприимчивости.
- Нарушение инверсной симметрии направленным по нормали к поверхности электрическим полем в области пространственного заряда, появляющейся в результате эффекта изгиба зон [42]. Статическое электрическое поле в области пространственного заряда приводит к генерации электроиндуцированной второй гармоники.
- Третий механизм нарушения инверсной симметрии в приповерхностном слое связан с неоднородными механическими деформациями в нем [43], вклад которого в нелинейную поляризацию описывается как: $\vec{P}_{stress}^{2\omega} \propto \chi_{st}^{(2)}(\sigma) : \vec{E}^\omega \vec{E}^\omega$, где $\chi_{st}^{(2)}(\sigma)$ - тензор квадратичной восприимчивости, зависящий от тензора механических напряжений.

Кроме этих хорошо изученных механизмов существует еще один, теоретически предсказанный для полупроводников в работе [15] и лишь недавно получивший экспериментальное подтверждение [16]. Электрический ток, протекающий в плоскости образца, снимает симметрию распределения электронной плотности в направлении своего протекания, что приводит к возникновению ненулевых компонент дипольной квадратичной восприимчивости, чувствительных к плотности и направлению протекающего тока.

1.4.2. Модель генерации токоиндуцированной второй гармоники в прямозонном полупроводнике

Феноменологически токоиндуцированный вклад в нелинейную поляризацию может быть записан введением эффективной нелинейной восприимчивости, зависящей от плотности тока:

$$\vec{P}^{(3)}(2\omega) \sim \chi^{(2;1)}(2\omega = \omega + \omega + 0) : \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{J}, \quad (1.9)$$

В работе [15] была рассмотрена микроскопическая модель генерации ТВГ в полупроводнике. Рассматривался высоколегированный полупроводник n-типа, уровень Ферми которого лежит в зоне проводимости. Зонная структура рассматриваемого модельного полупроводника представлена на рисунке 1.1:

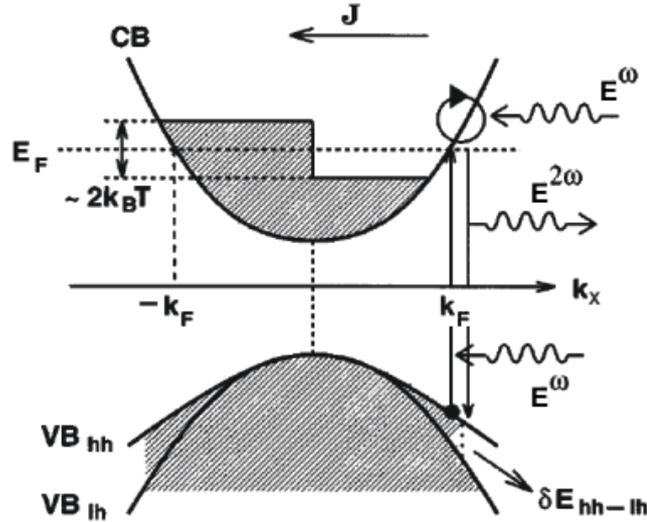


Рис. 1.1: Зонная структура и оптические переходы при генерации ТВГ (по работе [15])

В отсутствие электрического поля распределение электронов в пространстве квазиимпульсов характеризуется равновесной функцией Ферми:

$$f_e(\vec{k}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E(\vec{k}) - E_F}{kT}\right) + 1}. \quad (1.10)$$

При наложении разности потенциалов U между электродами возникает электростатическое поле E , при этом распределение электронов в зоне проводимости описывается функцией $f(\vec{k}_x) = f_e(\vec{k}_x - \vec{k}_E)$, где $\vec{k}_E = -e\tau\vec{E}/\hbar$,

e -заряд электрона, τ -время релаксации. Таким образом, возникает несимметричность в распределении электронов (Рис. 1.1), которая приводит к тому, что состояния с квазиволновым вектором $\vec{k}_x \approx -\vec{k}_F$ не скомпенсированы состояниями с $\vec{k}_x \approx \vec{k}_F$, значит, в образце возникает ток. Расчет компонент тензора дипольной нелинейной восприимчивости в присутствии тока производился на основе формализма матриц плотности, было показано, что в выражении для нелинейной поляризации на частоте второй гармоники действительно появляются члены, зависящие от тока, причем зависимость нелинейной поляризации оказывается линейной по величине плотности тока, протекающего в образце. Для арсенида галлия (GaAs) была дана численная оценка диагональной компоненты тензора токоиндуцированной восприимчивости:

$$|\chi_{xxx}^{(2)}| \approx 1.2 \times 10^{-6} \left(\frac{pt \text{ cm}^2}{V \text{ A}} \right) \times J_x \quad (1.11)$$

из которой следует, что для плотности тока 10^4 A/cm^2 , достаточно большой, но не приводящей к пробое, $\chi^{(2)} \approx 0.01 \text{ пм/V}$. Для сравнения, типичное значение электроиндуцированной кубичной нелинейной восприимчивости $\chi^{(3)} \approx 10^{-21} \text{ м}^2/\text{В}^2$ и для электростатического поля $E_{dc} = 10^5 \text{ В/см}$ получим, что $\chi^{(2)} \approx \chi^{(3)} E_{dc} \approx 0.01 \text{ пм/V}$. Следовательно, эффекты генерации ТВГ и ЭВГ при определенных параметрах полупроводника могут быть сравнимы по величине. Необходимо отметить, что приведенное описание построено с учетом ряда упрощающих приближений. Во-первых, полупроводник полагается прямозонным, что обеспечивает наличие прямых переходов, а также параболичность закона дисперсии. Во-вторых, полупроводник является вырожденным, что обуславливает положение уровня Ферми вблизи дна зоны проводимости и возможность проведения расчетов по теории возмущений.

Необходимо также отметить, что описываемое микроскопическое описание принципиально неприменимо для графена в силу особенности дисперсии электронов в нем, однако, исходя из общих соображений, можно также ожидать снятие симметрии электронной подсистемы графена при протекании тока и соответственно генерации ТВГ в нем. Более того, можно ожидать существенного возрастания (на 1-2 порядка) величины эффекта ТВГ в графене за счет баллистического электронного транспорта и двумерности системы, что тоже упомянуто хотя и не для случая графена в [15].

Более подробно генерация ТВГ применительно у графену будет рассмотрена в следующих разделах.

Экспериментально генерация ТВГ в полупроводнике наблюдалась в работе [16]. В работе была исследована генерация ТВГ от поверхности высоколегированного кремния р-типа. Геометрия эксперимента по наблюдению ТВГ в кремнии представлена на рисунке 1.2. Ток протекал в зазоре между напыленными на поверхность кремния никелевыми электродами; ширина зазора составляла около 200 мкм.

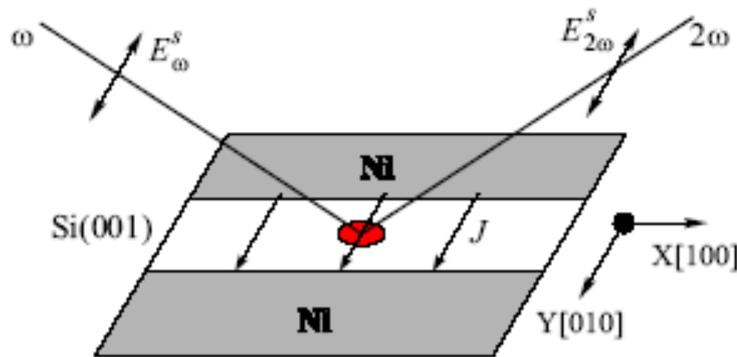


Рис. 1.2: Схема эксперимента по наблюдению ТВГ в кремнии (по работе [16])

Плотность тока в приповерхностной области кремния составила $J \approx 10^3$ А/см². В работе была получена линейная зависимость отклика ТВГ от плотности тока, качественно согласующаяся с результатами теоретических расчетов, и получено значение токоиндуцированной квадратичной восприимчивости порядка $\chi^{(2)} \approx 3 \times 10^{-15}$ м/В, что также согласуется по порядку величины с оценкой, данной в работе [15]: $\chi^{(2)} \approx 10^{-14}$ м/В при плотности тока $J \approx 10^4$ А/см².

§ 1.5. Гиперрелеевское рассеяние света

Гиперрелеевское рассеяние (ГРР) - неупругое рассеяние свет на флуктуациях квадратичной восприимчивости $\hat{\chi}^{(2)}$ и/или восприимчивостей высших порядков. Подобно релеевскому рассеянию, протекающему на флуктуациях различных термодинамических параметров и геометрических неоднородностях поверхности или объема, некогерентное рассеяние ВГ и высших гармоник становится возможным в случае неоднородного распределения нелинейной поляризации в объеме среды или на поверхности вслед-

ствии флуктуаций $\hat{\chi}^{(2)}$ или фактора локального поля. Таким образом, ГРР позволяет изучать статистические, структурные и нелинейно-оптические свойства объектов с неоднородными оптическими параметрами.

В настоящее время существует несколько моделей описания гиперелевского рассеяния в неоднородных средах. Наиболее простая из них изложена в работе [44]. Рассмотрим тонкую пространственно-неоднородную пленку. Пусть θ_0 - угол падения. Излучение рассеянной ВГ в единичный телесный угол в направлении, которое задается единичным вектором $\xi = (\sin \theta, \cos \theta)$ (θ - полярный угол рассеяния, отсчитываемый от нормали), запишется в виде суммы зеркальной и диффузной компонент [44]:

$$\begin{aligned} I_{2\omega}(\xi) &= I_s \delta(\xi - \xi_s) + I_d(\xi), \\ I_s &\propto \langle \vec{P}(\vec{r}) \rangle \langle \vec{P}^*(\vec{r}) \rangle \delta(\xi - \xi_s), \\ I_d &\propto \int \langle \tilde{P}(\vec{\Delta}) \tilde{P}^*(0) \rangle e^{-i(2\vec{k}_\omega - \vec{q}_{2\omega})\vec{\Delta}} d\vec{\Delta} = \\ &= \int \langle \tilde{P}_i(\vec{\Delta}) \tilde{P}_j^*(0) \rangle e^{-i(2\vec{k}_\parallel - \vec{q}_\parallel)\vec{\Delta}} d\vec{\Delta}, \end{aligned} \quad (1.12)$$

где $\xi_s = (\sin \theta_0, \cos \theta_0)$ - единичный вектор в зеркальном направлении, \vec{k}_ω и $\vec{q}_{2\omega}$ - волновые вектора накачки и ВГ, соответственно, \vec{k}_\parallel и \vec{q}_\parallel - проекции волновых векторов накачки и ВГ на плоскость пленки, $|\vec{k}_\parallel - \vec{q}_\parallel| = \frac{2\pi}{\lambda_{2\omega}} (\sin \theta - \sin \theta_0)$, $\vec{\Delta} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ - расстояние между нелинейными источниками в плоскости образца, усреднение проводится по ансамблю реализаций величины поляризации $\vec{P}(\vec{\Delta})$. Таким образом, зеркальная (регулярная) компонента сигнала ВГ определяется средним значением поляризации среды и существует только при условии $\langle \vec{P}(\vec{r}) \rangle \neq 0$, а диффузная компонента определяется корреляцией флуктуаций нелинейной поляризации.

В основе описания ГРР в твердотельных структурах лежит предположение, что корреляция нелинейных излучателей в изотропной и статистически однородной среде описывается функцией Гаусса:

$$\langle \tilde{P}_i(\vec{\Delta}) \tilde{P}_j^*(0) \rangle = e^{-\Delta^2/L_{corr}^2} \quad (1.13)$$

где L_{corr} - корреляционная длина.

В работе [45] изучена природа ГРР в неоднородных ленгмюровских пленках, содержащих двумерные nanoостровки гадолиния. Пленки представляли собой монослои Gd^{3+} , разделенные слоями диэлектрика (стеариновой кислоты). Полученные индикатрисы имели сдвиг максимума интенсивности второй гармоники относительно зеркального направления в область больших углов рассеяния. Этот сдвиг авторы объяснили эффектом

запаздывания излучения ВГ от различных слоев пленки, а также, наличием квадрупольного вклада в квадратичную поляризацию. Интенсивность ВГ связана с корреляционной функцией флуктуаций нелинейной поляризации соотношением (1.12). Вид корреляционной функции выбирался в виде гауссова профиля (1.13), что вместе с вышеизложенными факторами давало следующее выражение:

$$I_{2\omega}(\theta) \sim \left| a + b (\varepsilon_{2\omega} - \sin^2 \theta)^{1/2} \right|^2 e^{-\left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 (\sin \theta - \sin \theta_0)^2 L_{corr}^2}, \quad (1.14)$$

где коэффициент $b = b^D + b^Q$ определяет дипольные и квадрупольные составляющие нелинейной поляризации, а множитель a обусловлен эффектом запаздывания. При аппроксимации индикатрисы рассеяния второй гармоники функцией вида (1.14) можно вычислить корреляционную длину, которая является характерным размером пространственной области, в пределах которой нелинейные источники излучают когерентно. В случае неоднородных структур этот параметр может быть связан с характерным размером кристаллита.

Исследование гиперрелеевского рассеяния в пленках графена, полученных различными химическими методами, такими как газозольное осаждение [46] или терморасщепление карбида кремния [47], представляется перспективным, поскольку подобные пленки являются поликристаллическими со средним размером кристаллитов порядка микрона.

§ 1.6. Метод накачка-зондирование

Во многих задачах современной физики твердого тела изучение основных состояний оказывается недостаточным, что приводит к необходимости развития методов, позволяющих управляемо готовить исследуемые системы в возбужденном состоянии, и исследовать их релаксацию к равновесию с разрешением по времени. Общая постановка подобной задачи приводит к необходимости использовать два последовательных коротких импульса, один из которых - более интенсивный, возбуждает систему в необходимое состояние, в то время как второй, задержанные по времени относительно первого, интенсивность которого подобрана таким образом, что, его воздействием на состояние исследуемой системы можно пренебречь используется для зондирования состояния системы в каждый момент времени после возбуждения. В зависимости от типа исследуемой системы и, в

первую очередь, порядка характерных времен релаксации метод накачка-зондирование может быть разработан с использованием любого типа возбуждения, к примеру импульсов постоянного магнитного [48] полей, ультразвука [49] и др., однако, наиболее распространенной является оптическая схема с использованием пары коротких импульсов лазера (обычно с длительностью < 100 фс), что позволяет исследовать релаксационные процессы с характерными временами в широком диапазоне от фемтосекунд до наносекунд, что покрывает большинство известных релаксационных процессов в физике конденсированного состояния вещества. Следует отметить, что данная область постоянно расширяется с развитием лазерной техники и постоянно появляются и совершенствуются новые комбинированные методы накачка-зондирование. К числу наиболее впечатляющих реализаций относятся время-разрешенная туннельная микроскопия и спектроскопия [50], время-разрешенная спектроскопия фотоэмиссии - метод позволяющий с фемтосекундным временным разрешением и с разрешением по импульсу изучать динамику зонной структуры материалов [26], спектроскопия с использованием в качестве импульса накачки и/или зондирующего импульс когерентного терагерцового излучения [51, 52], а также метод накачка-зондирование с использованием аттосекундных импульсов [53] и импульсов когерентного рентгеновского излучения, создаваемого лазером на свободных электронах [54]. В данной диссертации использовались две реализации метода накачка-зондирование - классический с изучением модификации коэффициента линейного отражения материала, и модифицированный, в котором изучалась динамика сигнала оптической второй гармоники. Основы данных двух методов будут изложены в следующих двух разделах.

1.6.1. Метод накачка зондирование в линейном отклике

Наиболее отработанной методикой проведения время-разрешенных экспериментов является метод накачка - зондирование с исследованием сигнала дифференциального отражения. Упрощенная схема данного метода представлена на рисунке **1.3**. Пара коротких лазерных импульсов различной энергии одной (вырожденный по частоте режим) или различной длины волны (невырожденный по частоте режим) коллинеарно или неколлинеарно сводятся на поверхности исследуемого образца в идеале таким об-

разом, что площадь перетяжки зондирующего луча много меньше площади перетяжки луча накачки, чтобы избежать эффектов связанных с неоднородностью накачки. Отраженный/прошедший сигнал зондирования спектрально, пространственно или поляризационно отделяется от луча накачки и изменение его интенсивности регистрируется детектором синхронно с импульсом накачки, что позволяет исследовать относительные изменения коэффициента отражения/пропускания вплоть до 10^{-5} . Распространенной модификацией метода является использование т.н. анизотропного детектирования - при котором изучается малый поворот плоскости поляризации, схематично данная модификация изображена на рисунке **1.36**. Рассмотрим некоторые процессы, протекающие при оптическом возбуждении металлов и полупроводников.

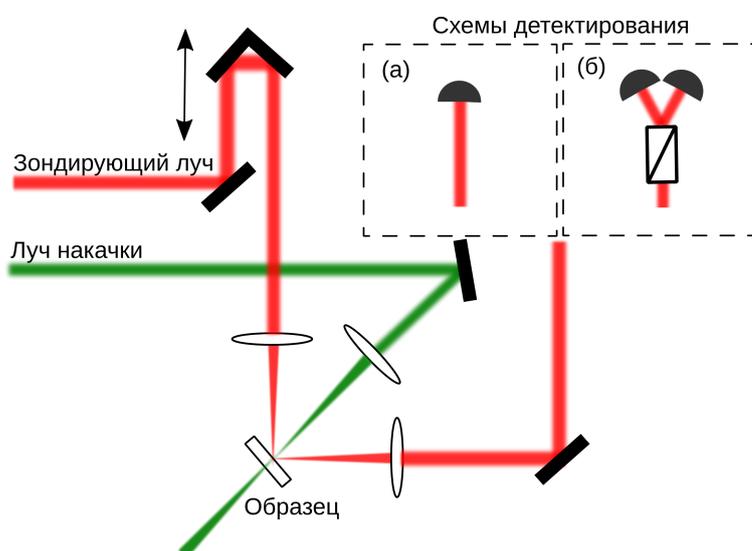


Рис. 1.3: Принципиальная схема метода накачка-зондирования в линейном отклике. (а) Без анизотропного детектирования (б) С использованием анизотропного детектирования

Металлы

В металлах под воздействием сверхкороткого оптического импульса происходит поглощение энергии оптического излучения за счет внутризонных переходов внутри зоны проводимости, что приводит к разогреву электронного газа и формированию неравновесного распределения горячих носителей заряда. За короткие времена, измеряемые десятками-сотнями фемтосекунд, за счет электро-электронного рассеяния происходит термализация электронного газа и формирование равновесного фермиевского

распределения с высокой температурой, на порядки превышающей температуру решетки. В дальнейшем, за времена порядка 1-10 пс происходит охлаждение электронов за счет испускания некогерентных оптических фононов кристаллической решетки, что приводит к ее нагреву и формированию термодинамического равновесия между кристаллической решеткой и электронным газом. Феноменологически, описанные процессы, без учета времени термализации носителей, можно описать следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} C_e dT_e/dt = -G_{el}(T_e - T_l) + P(t) \\ C_l dT_l/dt = -G_{el}(T_l - T_e) \end{cases} \quad (1.15)$$

, где $C_e(C_l)$ - теплоемкости электронной (решеточной) подсистемы G_{el} феноменологическая константа электрон-фононного взаимодействия, $P(t)$ - функция, описывающая начальный нагрев электронной подсистемы лазерным импульсом. Согласно полуклассическому описанию восприимчивости металлов в рамках модели Друде, комплексная диэлектрическая проницаемость выражается следующим образом [55]:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} + i \cdot \frac{\omega_p^2 \tau / \omega}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.16)$$

, где $\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m^*}}$ - плазменная (Ленгмюровская) частота, τ - характерное время рассеяния электронов, обратно пропорциональное температуре. Таким образом, при фиксированной концентрации носителей (предположение хорошо выполняющееся в хороших металлах), охлаждение электронного газа дает вклад в дифференциальный коэффициент отражения. Необходимо заметить, что данное описание, по сути классическое не рассматривает природу затухания, стоящего в формуле Друде. В реальном эксперименте вклад в затухание могут давать как электрон-фононное взаимодействие (зависящее от температуры), так и другие механизмы, к примеру рассеяние на заряженных примесях. Также система уравнений 1.15, не учитывает вклад теплопроводности электронного газа и кристаллической решетки, вследствие чего в правые части уравнений часто добавляют слагаемые, описывающие данные процессы. Однако, в большинстве хороших металлов решеточная теплопроводность пренебрежимо мала по сравнению с электронной, описываемой согласно закону Видемана-Франца, таким образом

включение в двухтемпературную модель параболического уравнения для теплопроводности оправдано лишь для температуры электронной подсистемы.

Полупроводники и диэлектрики

Описанная выше модель существенно усложняется в полупроводниках, за счет существования двух типов носителей заряда с различными свойствами. Помимо очевидного различия в эффективных массах (приводящему в том числе к различным константам электрон-фононного взаимодействия), необходимо учитывать дополнительный механизм релаксации связанный с рекомбинацией электрон-дырочных пар. Данный процесс обычно происходит на временах порядка десятков пикосекунд. Помимо этого, в полупроводниках необходимо учитывать вклад амбиполярной диффузии электронов и дырок [56], различие скоростей диффузии различных носителей заряда, вызванное различием в их подвижностях (эффект Дэмбера) [57], динамику зонной структуры, такую как модификация ширины запрещенной зоны [58], динамика приповерхностного изгиба зон [59].

Магнитная динамика

Отдельный класс задач сверхбыстрой динамики включает в себя исследование релаксации спинового порядка в ферромагнетиках, ферримагнетиках, ферроэлектриках, антиферромагнетиках и т.д. По методике проведения эксперимента данные исследования можно условно разделить на два класса - первый, в рамках которого линейно-поляризованный импульс накачки поглощается намагниченной средой и приводит к сверхбыстрому нарушению порядка в спиновой подсистеме. В дальнейшем при охлаждении за счет обменного взаимодействия с соседними областями образца и/или за счет внешнего постоянного магнитного поля состояние намагниченности восстанавливается к первоначальному. Набор физических механизмов ответственных за описанные процессы весьма разнообразен и подробно изложен, например в обзоре [60]. Здесь, ради простоты мы рассмотрим лишь случай простейшего ферромагнитного металла в рамках феноменологической трех-температурной модели. В таком случае возбуждение и дальнейшую релаксацию в ферромагнетике можно описать системой урав-

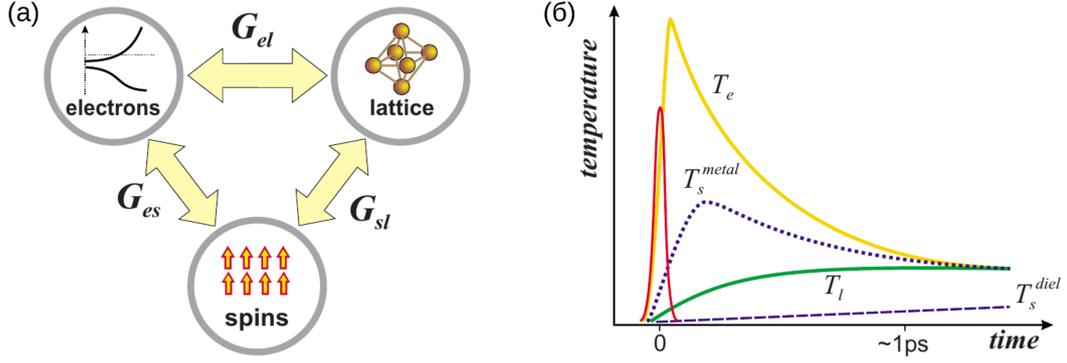


Рис. 1.4: (а) Упрощенная схема взаимодействия электронной, спиновой и решеточной подсистем в ферромагнетике; (б) Типичные зависимости от времени температур подсистем

нений аналогичной 1.15:

$$\begin{cases} C_e dT_e/dt = -G_{el}(T_e - T_l) + G_{es}(T_e - T_s)P(t) \\ C_l dT_l/dt = -G_{el}(T_l - T_e) - G_{sl}(T_l - T_s) \\ C_s dT_s/dt = -G_{es}(T_s - T_e) - G_{sl}(T_l - T_s) \end{cases} \quad (1.17)$$

, где дополнительная температура T_s описывает температуру ансамбля спинов в ферромагнетике. Последовательность процессов охлаждения в простейшем ферромагнетике с заданием соответствующих констант взаимодействий условно изображена на рисунке 1.4. Происходящее изменение средней намагниченности можно наблюдать с помощью магнитооптического эффекта Керра для зондирующего луча. Во многих случаях оказывается удобно использовать меридиональную геометрию магнитооптического эффекта Керра и детектировать лишь вызванный модификацией средней намагниченности поворот плоскости поляризации. В таких случаях используют анизотропное детектирование основанное на точном измерении разности сигналов двух сбалансированных детекторов, измеряющих две линейные ортогональные состояния поляризации. Необходимо отметить, что физическая природа начального размагничивания в реальных ферромагнитных металлах может быть весьма разнообразной и включать в себя переворот спина по механизму Стонера, за счет рассеяния на спиновых волнах [61], и по механизму Эллиотта-Яффе рассеяния на примесях и фононах [62]. Физическая картина становится еще более разнообразной при рассмотрении размагничивания в магнитных полупроводниках и диэлек-

триках [60]. Второй тип задач магнитной динамики, реализовывается в основном в прозрачных ферро- и ферримагнетиках, таких как магнитные диэлектрики YIG, EuS и т.д. В рамках него образец облучается обычно циркулярно поляризованным излучением накачки, и, вследствие обратного эффекта Фарадея [63] появляется статическая компонента намагниченности, пропорциональная векторному произведению полей накачки (Как следует из выражения использование циркулярной поляризации необязательно и существуют реализации использующие более сложные состояния поляризации, к примеру азимутально-поляризованный свет [64]):

$$\vec{M}(0) \propto \left[\vec{E}(\omega) \times \vec{E}^*(\omega) \right] \quad (1.18)$$

Несомненным преимуществом данного метода намагничивания по сравнению с традиционным является то, что оно, во-первых, происходит на временах порядка длительности оптического импульса (времена недостижимые для импульсных электромагнитов), а во-вторых сравнительно высокая напряженность оптических полей современных лазеров позволяет без особого труда прикладывать статические поля порядка нескольких Тесла. Естественным ограничением данного метода является жесткое условие на прозрачность среды, поскольку при наличии поглощения становится сложно создать достаточно сильное статическое магнитное поле без повреждения материала. Отдельно следует отметить класс задач, посвященных исследованию возбуждений магнитной подсистемы - спиновым волнам или магнонам и магнитной прецессии [60].

1.6.2. Возбуждение когерентных оптических фононов

Помимо динамики электронного газа и спиновой системы твердых тел, также возможно сверхбыстрое изменение свойств кристаллической решетки, которое можно наблюдать методом накачка-зондирование. Простейшим примером такого изменения является нагрев решетки, описанный выше. Однако в ряде случаев возможно также возбуждение когерентных колебаний кристаллической решетки материала - когерентных оптических фононов излучением накачки, и их детектирование с помощью зондирующего луча. В большинстве случаев для возбуждения и детектирования когерентных фононных мод, данные моды должны быть рамановски - активными (Подробная классификация фононных мод будет проведена в

разделе). На данный момент общепринятыми являются две модели возбуждения оптических фононов - механизма внутриимпульсного рамановского рассеяния света (ISRS) [65] и механизм смещения (DECP) [66, 67] часто рассматриваемые как предельные случаи одного и того же процесса, происходящие, соответственно, в прозрачных и непрозрачных средах. В рамках первого механизма, возбуждение когерентных фононов происходит за счет того, что падающий импульс фемтосекундной длительности содержит в себе множество рамановских комбинационных частот, в результате чего колебания решетки можно получить за счет обратного процесса:

$$\vec{Q}(\Omega) \propto \hat{R}(\Omega, \omega) : \vec{E}(\omega) \quad (1.19)$$

, где Q - вектор смещения атомов из равновесного положения, R - рамановский тензор второго ранга. Естественным ограничением для данного процесса является условие прозрачности среды, поскольку в противном случае большая часть энергии импульса будет поглощаться электронным газом и эффективность процесса существенно снизится. Также необходимо отметить, что нулевому моменту времени (совпадению по времени импульсов накачки и зондирования) соответствует минимальное смещение ионов из равновесного положения, то есть данный механизм дает осциллирующий вклад в дифференциальное отражение, изменяющийся по закону $\sin \Omega t$. Механизм смещения был впервые предложен в работе [66] для описания эффективного возбуждения полносимметричных фононных мод в непрозрачных полуметаллах, таких как Bi, Sb, Te. В рамках данного механизма, начальное оптическое возбуждение генерирует большое число свободных носителей заряда, что меняет параметры экранировки заряда вокруг ионов, что приводит к тому, что ионы эффективно оказываются на склоне атомного потенциала. Феноменологически уравнение движения для ионов можно написать следующим образом:

$$\ddot{Q}(t) = -\Omega(Q(t) - Q_0(t)) - 2\Gamma\dot{Q}(t) \quad (1.20)$$

, где $Q(t)$ - ионная координата, а $Q_0(t) = \Theta(t)e^{-t/\tau}$ - параметр, описывающий начальное "смещение" ионов из равновесного положение за счет модификации атомного потенциала, функционально имеющий зависимость, аналогичную зависимости электронного отклика от времени. Прямым следствием описанного уравнения движения является тот факт, что колебания в системе, возбуждаемой по механизму смещения будут происходить

по закону $\cos \Omega t$. Исследование начальных фаз, таким образом, позволяет определить механизм возбуждения когерентных оптических фононов. Помимо описанных двух механизмов возможны также и другие механизмы возбуждения когерентных оптических фононов, такие как динамика приповерхностного изгиба зон [68], наличие градиента температуры, пондеромоторный механизм [69].

Классификация фононных мод в рамках теории представлений

В рамках наиболее общего описания движений кристаллической решетки для получения уравнений движения, описывающих малые колебания в окрестности положений равновесия ионной подсистемы требуется разложить кристаллический потенциал до второго приближений по смещениям атомов:

$$U(\mathbf{R}_0 + \mathbf{u}) = U(\mathbf{R}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{j}\mathbf{j}'; \alpha\alpha'} \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{R}_{\mathbf{j}\alpha} \partial \mathbf{R}_{\mathbf{j}'\alpha'}} \mathbf{u}_{\mathbf{j}\alpha} \mathbf{u}_{\mathbf{j}'\alpha'} \quad (1.21)$$

, где индексы \mathbf{j} , \mathbf{j}' и α , α' пробегают, соответственно, набор атомов образующих элементарную ячейку кристалла и набор из трех декартовых координат, соответственно, а коэффициенты в разложении с очевидностью образуют матрицу размерности $3N \times 3N$ (где N - количество атомов) и называется матрицей динамических коэффициентов. Подставление кристаллического потенциала в виде 1.21 в функцию Гамильтона, очевидно, позволит получить систему из $3N$ связанных дифференциальных уравнений описывающих колебания кристаллической решетки в гармоническом приближении. В дальнейшем, учитывая что равновесным положением ионов соответствует упорядоченная периодическая кристаллическая структура, можно заменить суммирование на суммирование по номерам узлов и перейдя к Фурье представлениям заменить систему дифференциальных уравнений - системой линейных уравнений, условия существования нетривиальных решений для которой имеет вид:

$$-M_s \omega^2 u_\alpha + \sum_{\alpha'} A^{\alpha, \alpha'}(\mathbf{k}) \mathbf{u}_{\alpha'} \quad (1.22)$$

Решение уравнения 1.22 позволяет получить явный вид дисперсионных кривых и векторов поляризации для 3 акустических и $3N-3$ оптических фононных мод для данного кристалла. Однако, в большинстве задач спектроскопии подобное подробное описание не является необходимым, а основной

задачей является определение того какие моды колебаний будут активны в определенном типе оптического отклика (к примеру в ИК-поглощении или в отклике рамановского рассеяния) на основании только симметричных свойств системы. Для этой цели развит простой подход на основе теории представлений конечных групп.

Пусть \mathbf{G} заданная точечная группа симметрии кристалла. Любое преобразование координат в рамках данной группой можно описать с помощью матрицы \mathbf{M} , причем набор из всех таких матриц также образует группу гомоморфной (взаимно-однозначно соответствующей) \mathbf{G} . Говорят, что данная группа образует представление группы \mathbf{G} , причем для заданной группы \mathbf{G} существует бесконечное число представлений [70]. Один из способов породить представление - взять произвольную функцию $f(x, y, z)$ и применяя к ней операции симметрии O_i из группы \mathbf{G} получить набор элементов $f_i = O_i[f]$. Для удовлетворения условия замкнутости необходимо подействовать этими же операциями на f_i и убедиться, что результат тоже принадлежит группе. то есть:

$$O[f_i] = \sum_j a_{ij} f_j \quad (1.23)$$

Набор квадратных матриц a_{ij} соответствующих преобразованиям симметрии из \mathbf{G} образует представление группы \mathbf{G} , причем размер матриц всегда будет равен порядку группы \mathbf{G} . Для данного кристалла в качестве матриц a_{ij} можно рассматривать набор матриц динамических коэффициентов (см. 1.21) размерностью $3N \times 3N$. Если все матрицы в данном представлении можно привести к одинаковому блочно-диагональному виду, то такое представление называется приводимым, в противном случае представление называется неприводимым. Приведения матрицы a к блочно-диагональному виду, таким образом можно рассматривать как разложение произвольного приводимого представления на неприводимые, каждому из которых соответствует меньшая квадратная матрица. Таким образом каждой из мод колебаний решетки соответствует свое неприводимое представление группы симметрии кристалла. Следы матриц, соответствующих неприводимым представлениями R_i , записанным для каждой операции симметрии O_k из \mathbf{G} называются характерами ($\chi_i(k)$) и определяются однозначно, поскольку след сохраняется при унитарных преобразованиях. Таблицы характеров рассчитаны для всех 320 кристаллографических групп симметрии и представляют удобный инструмент для разложения сложных приводимых

представлений на неприводимые [70].

Для определения того, каким неприводимым представлениям соответствуют возбуждаемые в данном материале фононные моды строится так называемое механическое представление для которого набор матриц a представляет собой набор матриц динамических коэффициентов с последующей факторизацией на неприводимые представления. Для определения того, какие из набора фононных мод будут активны в требуемом типе оптического отклика необходимо построить приводимое представление используя в качестве базисных функций f_i набор независимых тензорных компонент, описывающих данный тип отклика. К пример активность в ИК-поглощении означает появление у кристаллической решетки дипольного момента, описываемого вектором с тремя компонентами (μ_x, μ_y, μ_z) , а активность в рамановском рассеяния описывается тензором второго ранга α_{ij} . Необходимо отметить, что для centrosymmetric групп согласно общему утверждению, никакая мода не может быть одновременно и рамановски-активной и ИК-активной. Помимо описанного применения, данный подход активно применяется в физике твердого тела для классификаций волновых функций электронов в окрестности центра зоны Бриллюэна в соответствии с симметрией кристалла [70].

Классификация колебаний решетки кристалла Bi_2Te_3

Применим описанный выше метод для классификации решеточных колебаний теллурида висмута. Элементарная ячейка Bi_2Te_3 соответствует кристаллографической группе симметрии D_{3d}^5 и состоит из 5 атомов в разных слоях, таким образом в общем случае можно ожидать существование 15 различных мод решеточных колебаний. Однако, согласно [30] разложение механического представления для данной группы имеет вид:

$$M = (2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_g + 2E_u) + (E_u + A_{2u}) \quad (1.24)$$

, где первая скобка соответствует 8-ми невырожденным оптическим фононным модам, а вторая - акустическим. остальные моды оказываются вырожденными из-за высокой симметрии кристалла. В силу того, что группа D_{3d}^5 является centrosymmetric группой 8 оптических фононных мод однозначно делятся на 4 ИК-активных ($2 A_{2u}$ и $2 E_u$) и 4 рамановски-активные моды ($2 A_{1g}$ и $2 E_g$). Этот факт отражен в обозначениях моды индексах

"u" и "g"; в данном случае индексом "g" обозначаются моды инвариантные по отношению к операции инверсии и таким образом не являющиеся дипольно-активными. Обозначения "A" и "E" соответствуют одномерным и двумерным неприводимым представлениям (им соответствуют матрицы 1×1 и 2×2). Физически это отражает тот факт, что E-моды являются поперечными фоновыми модами колебания ионов в которых происходят в плоскости образца и, соответственно, имеют двухкратное вырождение связанное с заменой x на y . С учетом данного вырождения полное число возможных колебаний оказывается равным 15. Две A_{1g} моды называются полносимметричными, поскольку они соответствуют тривиальному неприводимому представлению [?] и не имеют поляризационной зависимости при наблюдении в рамановском рассеянии света. На рисунке 1.5 схематично изображены направления движений ионов решетки теллурида висмута соответствующие каждой из оптических фоновых мод.

1.6.3. Метод накачка-зондирование в нелинейном отклике

Одной из модификаций метода накачка-зондирование, использовавшимся, в частности, в данной диссертации является метод, основанный на исследовании модификации отклика второй оптической гармоники от поверхности исследуемого материала. К преимуществам данного метода относятся - поверхностная чувствительность, в случае если исследуется поверхность центросимметричного материала, вследствие симметричного запрета на генерацию ВГ в электрическом дипольном приближении (см. §), потенциально большие значения сигнал/шум в следствии использования нелинейности, а также селективная чувствительность к определенным типам физических процессов. В частности, изменение сигнала ВГ в общем случае означает модификацию симметрии среды, проводящую к изменению значений квадратичной восприимчивости. Любые процессы не меняющие симметрию, к примеру, термализация и охлаждение электронного газа, и нагрев кристаллической решетки, дающие основной вклад в сигнал дифференциального отражения в классической схеме накачка-зондирование для металлов, не будет приводить к сколько-либо заметному изменению сигнала ВГ от поверхности (изменения линейных оптических параметров на уровне 10^{-3} - 10^{-5} априори предполагаются меньшими соотношения сигнал/шум при детектировании сигнала ВГ). В то же время, данный метод

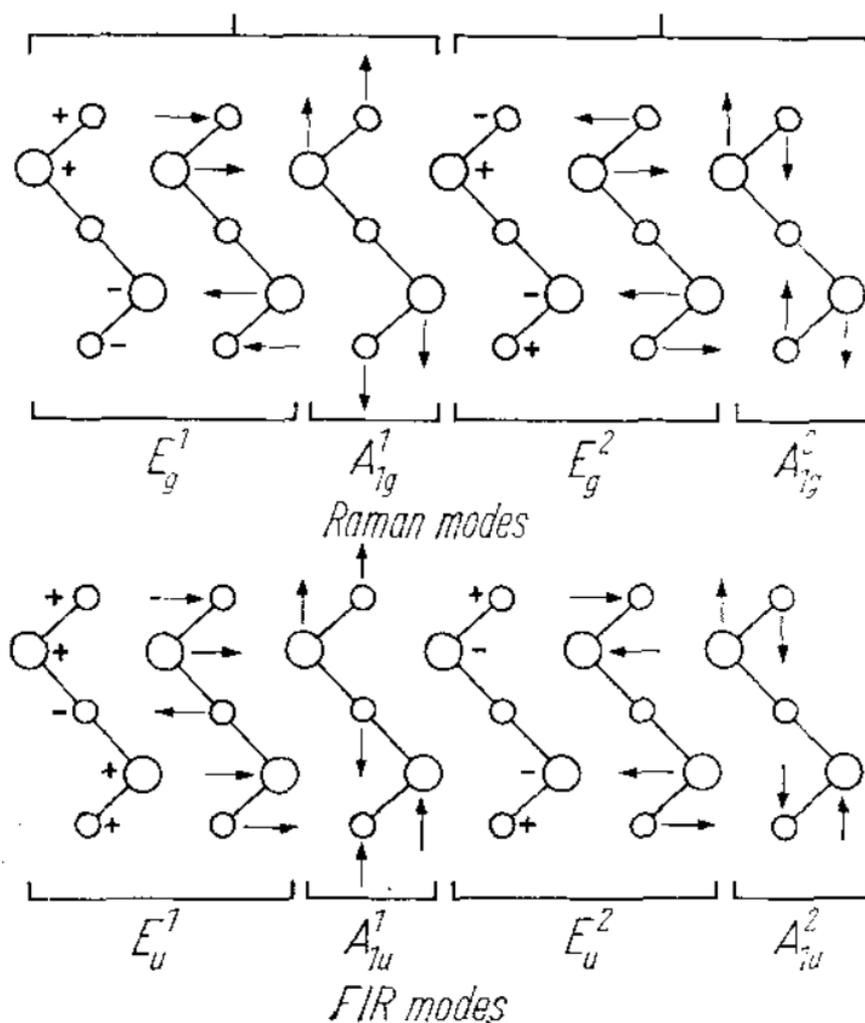


Рис. 1.5: Движения ионов решетки Bi_2Te_3 в различных оптических фононных модах. По работе [?]

успешно используется для исследования динамики интерфейсных электрических полей в полупроводниках [59] и динамики гипер-рамановски активных оптических фононов [71]. Также использование данного метода оправдано для изучения магнитной динамики в следствии существенно более высокой чувствительности генерации ВГ к намагниченности среды (по сравнению с линейными свойствами, см. §)

§ 1.7. Электронные и оптические свойства графена

Как уже упоминалось во введении, графен демонстрирует уникальные даже для двумерных систем физические свойства. Связано это, в первую очередь, с тем, что графен является первым полученным экспери-

ментально истинно двумерным кристаллом, что кардинально отличает его от известных ранее квазидвумерных электронных систем, таких как, например, электронный газ в гетероструктурах GaAs/AlAs. Многие из фундаментальных свойств графена были известны задолго до его получения в лаборатории, однако рассматривались исключительно как "игрушечные модели" теоретической физики. Следующие несколько разделов данной работы посвящены краткому обзору электронных и оптических свойств графена и возможным особенностям эффекта генерации токоиндуцированной второй гармоники в нем.

1.7.1. Электронные свойства

Электронные свойства графена являются наиболее глубоко изученными как теоретически, так и экспериментально, и, в то же самое время, наиболее впечатляющей его характеристикой как физического объекта. Более полувека назад [72] было теоретически показано, что взаимодействие электронного газа с двумерным периодическим потенциалом кристаллической решетки графена приводит к появлению новых элементарных возбуждений электронной подсистемы, описываемых как заряженные фермионы с нулевой эффективной массой и линейным законом дисперсии (Рис. 1.6), схожие по поведению с ультрарелятивистскими частицами, удовлетворяющими уравнению Дирака. Эффективный гамильтониан для этих новых элементарных возбуждений:

$$H = -i\hbar v_F \sigma \cdot \nabla \quad (1.25)$$

совпадает с дираковским гамильтонианом с точностью до замены $c \rightarrow v_F$, что позволяет наблюдать специфические явления квантовой электродинамики при существенно меньших скоростях. Входящие в гамильтониан матрицы Паули σ выражают двукратное вырождение по так называемому псевдоспину. Гексагональная решетка графена состоит из двух эквивалентных подрешеток, принадлежность к которым и определяет значения псевдоспина для элементарных возбуждений. Понятие псевдоспина и связанное с ним понятие хиральности представляют особенную важность, так как многие электронные процессы могут быть описаны как следствие сохранения этих величин [4, 8].

Необходимо отметить, что линейная дисперсия для электронов наблюдается только в случае единичного (или изолированного) монослоя графена. Добавление хотя бы одного дополнительного слоя приводит к изменению зонной структуры, которая приобретает более привычный параболический вид [73], хотя и без возникновения конечной запрещенной зоны и с сохранением концепции хиральности. Сравнение всех вариантов зонных структур представлено на рисунке:

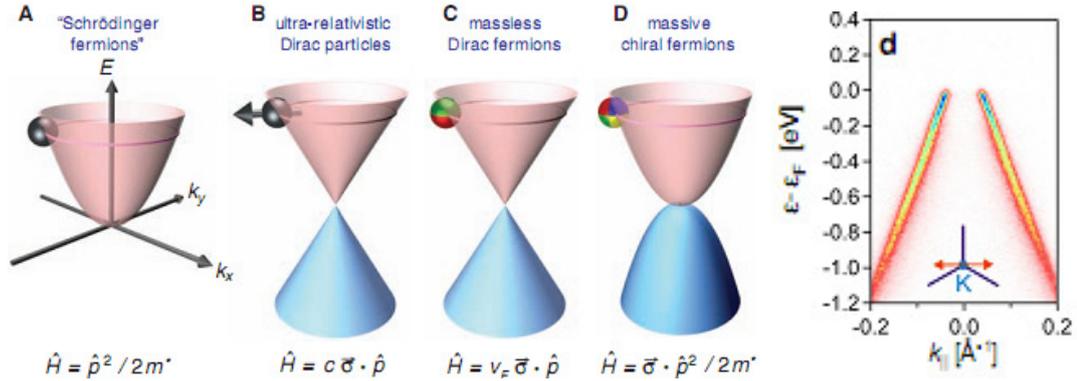


Рис. 1.6: Сравнение законов дисперсии для: **A**- электронов в твевом теле, **B** - релятивистских дираковских частиц, **C**- безмассовых фермионов в однослойном графене, **D**- массивных хиральных фермионов в бислойном графене (по работе [73]) **d** - Изображение зонной структуры графена, полученной с помощью ARPES-спектроскопии. (по работе [12])

Особенности зонной структуры однослойного и бислойного графена приводят к двум новым "хиральным" квантовым эффектам Холла. В случае однослойного графена наблюдается "релятивистский аналог" целочисленного квантового эффекта Холла, представляющий собой эквидистантный набор ступенек в холловской проводимости, сдвинутый на $1/2$ (Рис. 1.7a), таким образом, что $\sigma_{xx} = 4e^2/h(N + 1/2)$ [5, 6]. Подобный эффект получил название "полуцелого" квантового эффекта Холла и описывается как результат "квазирелятивистского" линейного спектра носителей заряда в графене, приводящего к появлению уровня Ландау с нулевой энергией. В бислойном графене наблюдается так называемый "аномальный" квантовый эффект Холла, повторяющий обычный целочисленный, но с пропущенным плато для нулевой концентрации носителей [7] (Рис. 1.7b).

Другой заслуживающей внимания особенностью графена является то, что его проводимость не обращается в ноль даже в пределе полного отсутствия носителей заряда. Такое поведение предсказывается качествен-

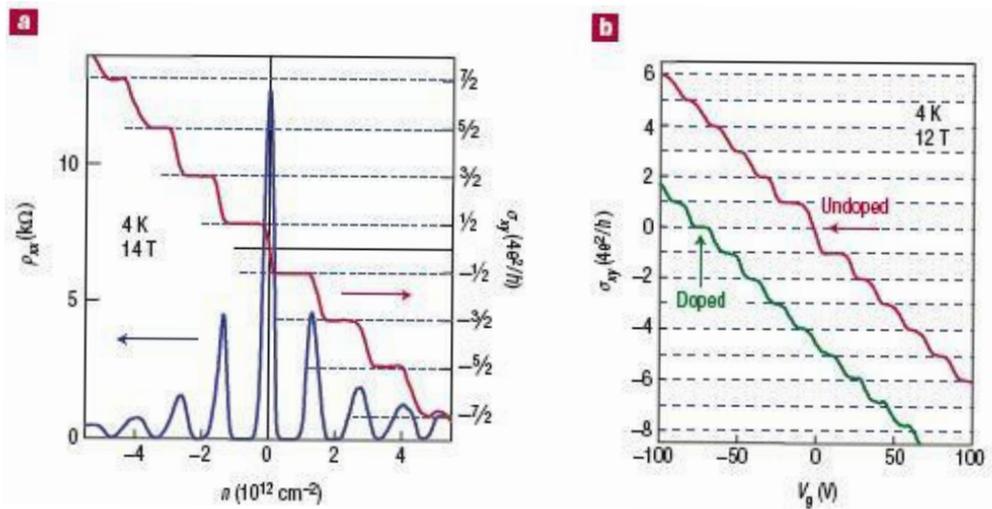


Рис. 1.7: "Хиральные" квантовые эффекты Холла в графене: **a** - Полуцелый квантовый эффект Холла в однослойном графене, **b** - аномальный квантовый эффект Холла в бислойном графене (по работе [3])

но некоторыми теориями, например [4], но все еще не получило полного количественного описания, поскольку большинство теорий предсказывает значение минимальной проводимости в π раз меньше наблюдаемого экспериментально (Problem of the missing π).

С момента первого сообщения о получении в лаборатории, графен приковал к себе внимание научного сообщества как, в первую очередь, перспективный материал для микро и нанoeлектроники. Причиной пристального внимания стало сообщение о необычайно высокой подвижности носителей в графене - $1,5 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ($2.3 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ для "подвешенной" пленки [9]), баллистическом транспорте на субмикронных расстояниях и возможности изменять концентрацию носителей приложением поперечного электрического поля [1]. Все вышперечисленное позволяет надеяться на создание на базе графена полевых транзисторов, превосходящих по быстродействию кремниевые. Несмотря на то, что затвор к таким транзисторам еще не создан, уже продемонстрированы первые прототипы будущих устройств. [74]

1.7.2. Оптические свойства

Оптика графена является существенно менее изученной областью, нежели исследование его электронных свойств по причине того, что не де-

монстрирует столь специфических или необычных эффектов. Большинство вышедших на настоящее время работ относятся к трем основным направлениям оптического исследования графена:

- Исследование его линейных оптических свойств [10, 75], поглощения и оптического контраста на различных типах оптических подложек.
- Исследование рамановского рассеяния от графена [76]. Сюда относятся исследование влияния внешних воздействий на вид спектра рамановского рассеяния и использование его для определения толщины пленок.
- Исследование нелинейного и насыщающегося поглощения в графене [77, 78]. Мотивацией к подобным исследованиям служит возможность создания защитных фильтров за счет нелинейного поглощения и возможность генерации сверхкоротких лазерных импульсов за счет пассивной самосинхронизации мод в волоконных лазерах.

Особняком стоят лишь недавно начавшие появляться статьи по магнитооптике [12] и нелинейной оптике [13].

Основной особенностью оптического отклика графена является тот факт, что за счет линейного закона дисперсии электронов в нем вероятность оптических переходов между валентной зоной и зоной проводимости практически не зависит от длины волны в широком диапазоне длин волн (Рис. 1.8). В результате подобного "резонансного" поведения графен демонстрирует постоянное поглощение, определяемое эффективной постоянной тонкой структуры и равное приблизительно 2,3% [10] на монослой в диапазоне от дальнего ИК и до экситонного пика на 270 нм [75] в ультрафиолете (Рис. 1.8).

Постоянное поглощение в пересчете на монослой позволяет использовать простую методику измерения спектра пропускания для определения количества слоев в пленке. Поскольку в большинстве случаев визуально детектировать пленку графена толщиной в несколько монослоев проблематично, некоторое количество работ посвящено выбору необходимых параметров подложки, при которых за счет интерференционных эффектов оптический контраст максимален [79, 80]. В работах было показано, что максимально большая "видимость" графена достигается на подложке из кремния с 300-нанометровым оксидным слоем.

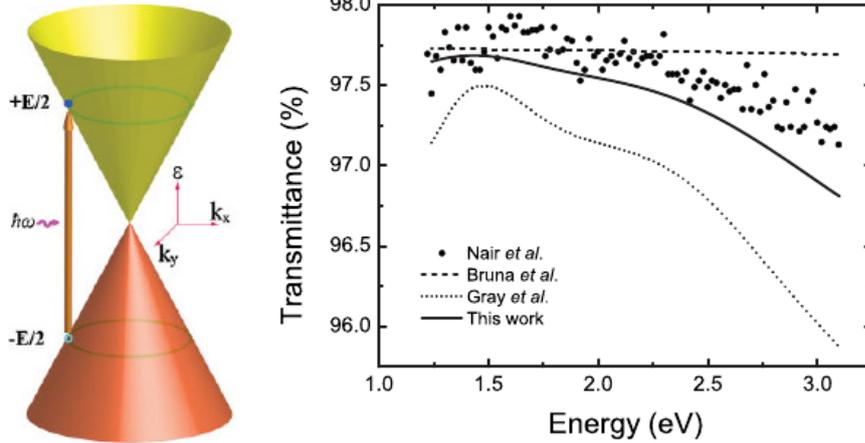


Рис. 1.8: Схема процесса оптического возбуждения электронов в графене(по работе [78])
Спектр пропускания однослойного графена: эксперимент и теория. (по работе [75])

Другим широко используемым оптическим методом исследования графеновых пленок является спектроскопия и микроскопия рамановского рассеяния [76]. Было показано, что положение и форма 2D пика в спектре рамановского рассеяния несет информацию о количестве слоев в пленке графена. В настоящее время это самый широко используемый метод определения количества слоев. Также измерение спектра рамановского рассеяния может использоваться для определения концентрации дефектов или для исследования влияния внешних воздействий на пленку.

Не останавливаясь подробно на работах, посвященных нелинейному и насыщающемуся поглощению в графене, заметим что описанное выше "резонансное" возбуждение на любой частоте падающего излучения приводит к заполнению всех электронных состояний вплоть до $\hbar\omega/2$ и, соответственно, насыщению поглощения при существенно меньших интенсивностях накачки, нежели в иных структурах, используемых для синхронизации мод, таких как квантовые ямы в арсениде галия. Используя графен в качестве насыщающегося поглотителя, уже удалось получить генерацию фемтосекундных импульсов длительностью порядка 150 фс [78].

Нелинейная оптика графена на настоящий момент только начинает развиваться. В работе [13] представлены первые результаты наблюдения генерации второй гармоники от графена. Было показано, что для однослойного графена генерация ВГ сильно подавлена за счет отсутствия объема среды, дающего разность фаз между вкладками двух противоположащих интерфейсов, имеющих разные знаки(Рис. 1.9А). Для образцов многослой-

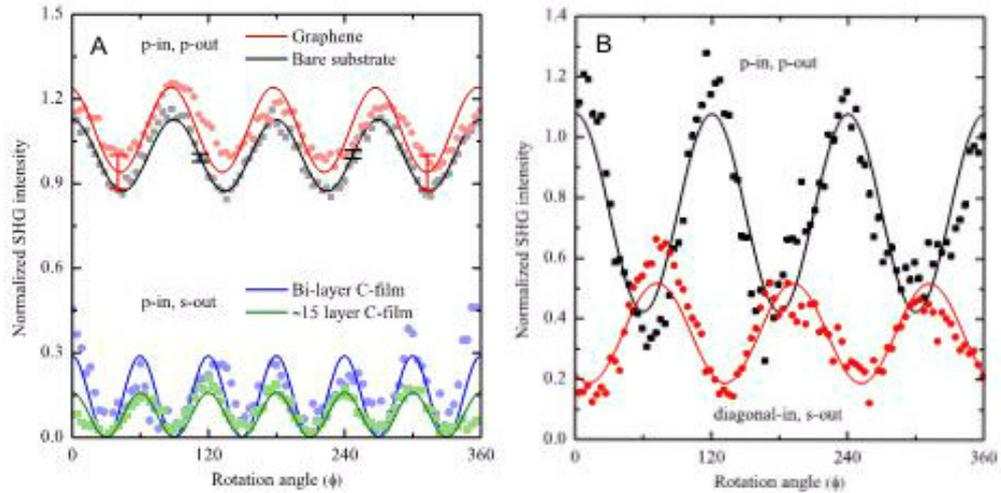


Рис. 1.9: **А)** Анизотропные зависимости интенсивности ВГ от графена на Si/SiO_2 подложке. Верхние две кривые - сигнал от чистой подложки и от подложки с монослоем графена в pp комбинации поляризации накачки и ВГ, нижние две - сигнал от бислойной и 15-слойной пленок графена в PS комбинации поляризаций. **В)** Анизотропные зависимости интенсивности ВГ от пленки 5-слойного графена в pp и диагональная- p комбинациях поляризаций накачки и ВГ. (По работе [13])

ных пленок анизотропная зависимость интенсивности второй гармоники имеет симметрию третьего (для pp комбинации поляризаций накачки и ВГ) и шестого (для PS комбинации поляризаций) порядков (Рис. 1.9В), что соответствует кристаллографической симметрии C_{3v} для кристалла графена. Начиная с пленки бислойного графена вклад в генерацию ВГ от графена подавляет имеющий симметрию четвертого порядка вклад от подложки кремния.

Необходимо отметить, что образцы, на которых проводилось исследование генерации ВГ, получены методом микромеханического отщепления [1] и, соответственно, монокристаллом с совпадающей кристаллографической ориентацией, что и позволяет "накапливаться" вкладу в генерацию ВГ от каждого монослоя за счет конструктивной интерференции.

1.7.3. Генерация токоиндуцированной ВГ в графене

Специфика эффекта генерации ТВГ в графене связана в равной степени с особенностями его электронных и оптических свойств. Еще в работе [15] почти за десять лет до получения графена в лаборатории предсказывалось увеличение эффекта ТВГ на порядок в случае, если исследуемая

система демонстрирует баллистический электронный транспорт и еще на порядок, если эта система двумерная. Кроме того, отсутствие особенностей в спектре поглощения в видимом диапазоне позволяет предполагать, что и эффект ТВГ не будет иметь спектральных особенностей и может быть с равной эффективностью использован для зондирования распределения тока при разных длинах волн накачки.

Симметричный анализ

В силу чувствительности метода генерации отраженной ВГ к симметричным свойствам исследуемых объектов наиболее простым и мощным методом выделения вклада ТВГ (и сопутствующей ей электроиндуцированной ВГ) в суммарную интенсивность отраженной ВГ является симметричный анализ. В силу симметричных соображений вклада в ВГ, определяемые электроиндуцированной второй гармоникой и ТВГ, должны обладать одинаковой симметрией в случае, если поле и ток сонаправлены, однако, не обязательно одинаковой величиной. В связи с высокой проводимостью графена и особенностями электронного транспорта в нем, как это обсуждалось ранее, правомерным является предположение, что эффект ЭВГ при протекании тока будет проявляться существенно слабее, чем ТВГ.

Таким образом, для определения симметрии эффекта ТВГ достаточно определить симметрию ЭВГ в графене. Однако вопрос внутренней симметрии пленки графена (определяющей компоненты кубической восприимчивости, ответственные за ЭВГ) сам по себе вопросом, требует подробного обсуждения. Монокристалл графена имеет симметрию *6mm*. Однако пленки графена, которые использовались в данной работе, получены методом химического газофазного осаждения (CVD) [81] на никелевую фольгу с последующим переносом на окисленные подложки кремния или стекло для оптических измерений. (Подробнее о методе и образцах в разделе, посвященном описанию экспериментальных образцов). Метод химического газофазного осаждения широко применяется для получения непрерывных пленок графена с любым количеством слоев и практически любых размеров.

Однако кристаллическая симметрия полученных таким образом пленок представляется сильно нарушенной. На рисунках 1.10a,b приведены

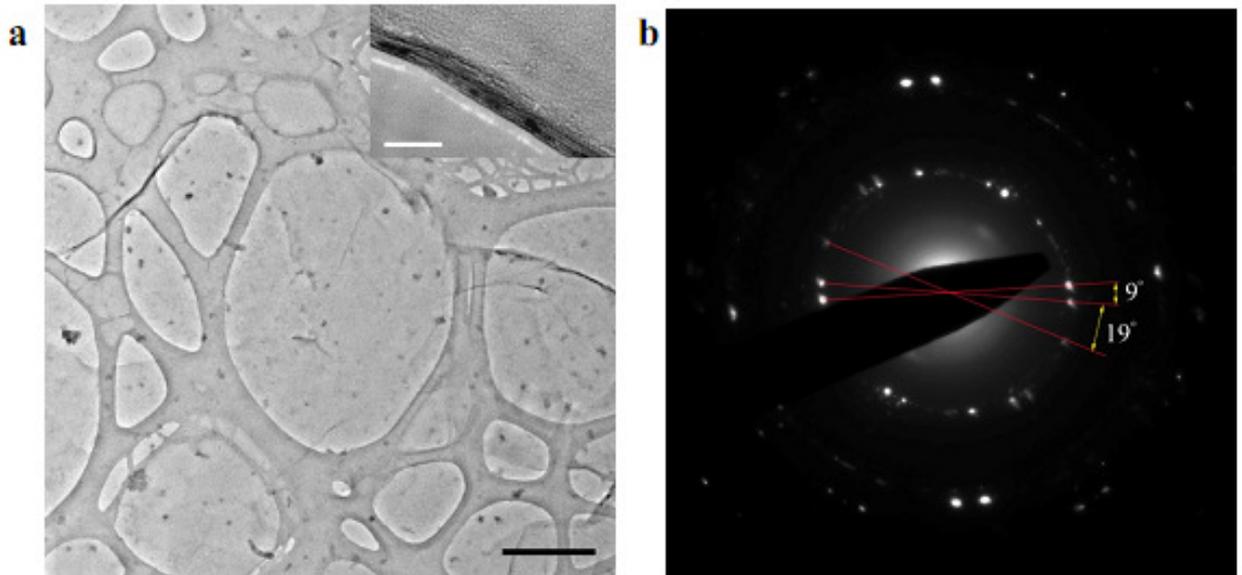


Рис. 1.10: **а** ТЕМ изображение пленки графена, полученной методом химического газо-фазного осаждения (шкала - 500 нм, на вкладке - 5 нм), **б** Дифракционная картина, полученная методом дифракции электронов на выделенных участках (SAED). Отмечены углы между дифракционными максимумами, соответствующими слоям с разной ориентацией (по работе [78])

типичные изображения осажденных пленок графена, полученные методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и дифракции электронов на выделенных участках (SAED). ТЕМ изображение демонстрирует довольно сильную неоднородность пленки с максимальным диаметром микрокристаллитов, не превышающем 2 мкм. Связано это с тем, что морфология пленки графена повторяет морфологию подложки, на которой она была выращена - так, наиболее однородные (и с меньшим количеством слоев) области возникают на поверхности крупных зерен никеля, в то время как на границе между зернами растут микрокристаллиты существенно меньшего размера и с большим количеством слоев. Результаты исследования дифракции электронов для областей многослойного графена демонстрируют несколько несовпадающих наборов первых дифракционных максимумов, что свидетельствует о различной кристаллографической ориентации различных монослоев в многослойной пленке. Угол между слоями с разной ориентацией достигает 20° [78]. Частично это подтверждается в наших экспериментах по анизотропии ВГ.

Необходимо отметить, что ряд теоретических работ [82, 83] предсказывает сохранение электронных свойств однослойного графена в многослойной пленке в случае наличия подобной разориентации слоев. В рабо-

те [47] методом ARPES спектроскопии экспериментально показано, что для многослойного графена, полученного методом термического разложения поверхности карбида кремния, это условие выполняется. Исходя из вышесказанного, рассмотрение модели однослойного графена для описания процессов в многослойных осажденных пленках представляется оправданным.

Поскольку диаметр перетяжки лазерного луча в наших экспериментах составляет примерно 50 мкм, то, учитывая вышесказанное, оправданным представляется рассмотрение графена как изотропной поликристаллической пленки, не имеющей выделенной кристаллографической симметрии.

Рассмотрим генерацию анизотропной электроиндуцированной ВГ при наложении электростатического поля вдоль поверхности. Введем две системы координат так, как показано на рис. 5: а) лабораторную, оси x и y направлены параллельно поверхности образца, xz - плоскость падения излучения, б) поверхностную (кристаллографическую), связанную с кристаллической структурой образца. Азимутальное вращение образца осуществляется относительно оси $z^s || z^{lab}$.

Рис. 1.11: а) лабораторная система координат, б) взаимное расположение лабораторной и поверхностной систем координат. \vec{k} - волновой вектор накачки.

Тензор кубичной восприимчивости $\chi^{(3)}(2\omega = \omega + \omega + 0)$ для изотропной пленки содержит следующие ненулевые компоненты:

$$\begin{aligned}
 \chi_{yzzz} &= \chi_{zzyy} = \chi_{zzxx} = \chi_{xxzz} = \chi_{xxyy} = \chi_{yyxx}, \\
 \chi_{zyyz} &= \chi_{zyzy} = \chi_{zxzx} = \chi_{xzzx} = \chi_{xyxy} = \chi_{yxyx}, \\
 \chi_{yzzy} &= \chi_{zyyz} = \chi_{zxzx} = \chi_{xzzx} = \chi_{xyxy} = \chi_{yxyx}, \\
 \chi_{xxxx} &= \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} = \chi_{xxyy} + \chi_{yxyx} + \chi_{xyxy}.
 \end{aligned} \tag{1.26}$$

Допустим, что электрическое поле приложено вдоль оси x . Зависимости компонент напряженности поля ЭВГ от угла поворота образца можно найти следующим образом.

Задав поле накачки в лабораторной системе координат, переведем его в поверхностную систему координат. Далее сверткой тензора кубичной восприимчивости с полями накачки получим выражение для нелинейной поляризации в поверхностной системе координат. Проведя обратные преобразования, получим анизотропные зависимости компонент нелинейной поляризации в лабораторной системе координат. Поле накачки для P - и S - поляризованного излучения в лабораторной системе координат будет иметь вид:

$$\vec{E}_p^{lab} = \frac{1}{k} \begin{pmatrix} k_x \\ 0 \\ k_z \end{pmatrix} \vec{E}, \quad \vec{E}_s^{lab} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \vec{E}, \quad (1.27)$$

где k_x и k_z - проекции волнового вектора. Выразим компоненты поля накачки в поверхностной системе координат с помощью матрицы перехода:

$$\vec{E}^{surf} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{E}^{lab}. \quad (1.28)$$

Вычислив компоненты нелинейной поляризации в поверхностной системе координат,

$$\vec{P}^{(3),surf}(2\omega) = \hat{\chi}^{(3)}(2\omega = \omega + \omega + 0) : \vec{E}^{surf}(\omega) \vec{E}^{surf}(\omega) \vec{E}_{dc}(0), \quad (1.29)$$

обратным преобразованием переведем их в лабораторную систему координат:

$$\vec{P}^{(3),lab}(2\omega) = \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \vec{P}^{(3),surf}(2\omega). \quad (1.30)$$

В результате получаем, что зависимость интенсивности ЭВГ и, следовательно, ТВГ от азимутального угла имеет следующий вид (для различных комбинаций поляризаций накачки и второй гармоники):

$$\begin{aligned} pp &: I \propto |a_1 \cos \phi|^2, \\ ps &: I \propto |a_2 \sin \phi|^2, \\ sp &: I \propto |a_3 \cos \phi|^2, \\ ss &: I \propto |a_4 \sin \phi|^2, \end{aligned} \quad (1.31)$$

где коэффициентами a и b являются комбинации компонент тензора $\chi^{(3)}$ (1.26), различные для всех четырех случаев комбинаций поляризации накачки и ВГ.

Таким образом, в анизотропных зависимостях интенсивности ТВГ должна проявляться симметрия второго порядка, что соответствует наивным представлениям о симметрии эффекта ТВГ для изотропных сред.

Симметричный анализ показывает, что для графена для SS комбинации поляризаций волн накачки и ВГ можно выделить поперечную (запрещенную) геометрию протекания тока, когда вектор поляризации волны накачки перпендикулярен вектору плотности тока и в которой эффект ТВГ должен отсутствовать, и продольную (разрешенную) геометрию протекания тока, когда вектор поляризации накачки параллелен вектору плотности тока (то есть, когда направление тока перпендикулярно плоскости падения излучения), в которой эффект ТВГ максимален.

Насыщающееся поглощение в графене

Важнейшей задачей при наблюдении новых нелинейных эффектов является исследование их спектральных зависимостей. Токоиндуцированная гармоника не является исключением. Теоретическое описание [15] предполагает резонансный характер ТВГ в полупроводнике с одиночным резонансом, соответствующим оптическим переходам из валентной зоны в зону проводимости в окрестность уровня Ферми. Вдали от резонанса эффект ТВГ предполагается исчезающе малым, что было экспериментально подтверждено в работе [16]. Так как переходы в окрестность уровня Ферми являются резонансными для поглощения в веществе, то можно было бы ожидать пренебрежимо малой величины эффекта ТВГ в графене во всем видимом диапазоне длин волн, поскольку линейный спектр пропускания не демонстрирует никаких спектральных особенностей в этой области. В то же время хорошо известно, что положение уровня Ферми в графене может меняться за счет насыщающегося поглощения при относительно малых (по сравнению с другими объектами) интенсивностях излучения. Это свойство активно используется для создания на основе графена устройств пассивной синхронизации мод в для волоконных лазеров [78]. На рисунке 1.12 показана схема процесса насыщающегося поглощения в графене.

Таким образом, в случае, если интенсивность накачки достаточно ве-

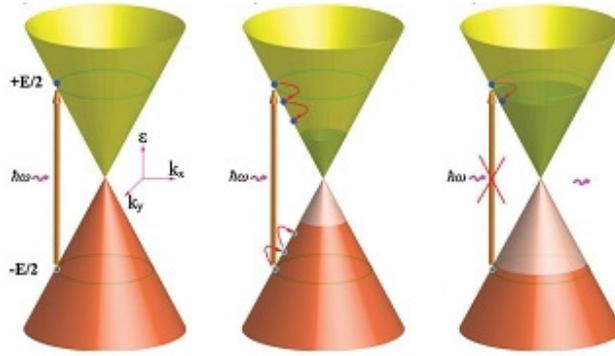


Рис. 1.12: Схема процесса насыщающегося поглощения в графене (По работе [78])

лика, чтобы произошло насыщение поглощения, или, другими словами, сдвиг уровня Ферми на значение $\hbar\omega/2$, генерация ТВГ становится резонансной во всем диапазоне длин волн, в котором происходит насыщающееся поглощение. Используя полученное в работе [78] пороговое значение интенсивности излучения порядка 1 МВт/см^2 (независимо от количества слоев в пленке) можно легко оценить необходимые интенсивности для насыщения поглощения на рабочих длинах волн нашей экспериментальной установки. Считая, что плотность электронных состояний пропорциональна объему конической зоны, или, другими словами, $(\hbar\omega)^3$, легко получить оценку $I_{sat} \approx 7,3 \text{ МВт/см}^2$. Рабочие интенсивности имеющегося титанат сапфирового лазер лежат в окрестности значения $0,8 \text{ ГВт/см}^2$, тем самым условие существования насыщения поглощения выполняется с превышением на два порядка по интенсивности.

§ 1.8. Электронные и оптические свойства топологических изоляторов

1.8.1. Введение в теорию топологических изоляторов

В соответствии с основами физики твердого тела электронные состояния для в кристалле описываются собственными состояниями периодического гамильтониана $T_R^{-1} \hat{H} T_R = \hat{H}$:

$$\langle r | \phi_{nk} \rangle = e^{ikr} \langle r | u_{nk} \rangle, \quad (1.32)$$

$$\langle r + R | u_{nk} \rangle = \langle r | u_{nk} \rangle \quad (1.33)$$

, где $u_{n\mathbf{k}}$ - блоховские волны, для которых в свою очередь можно записать задачу на стационарное уравнение Шредингера в виде:

$$\mathcal{H}(\mathbf{k})|u_{n\mathbf{k}}\rangle = \mathbf{E}_n(\mathbf{k})|u_{n\mathbf{k}}\rangle, \quad (1.34)$$

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}\mathbf{H}e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (1.35)$$

, где \mathcal{H} - блоховский гамильтониан, заданный на первой зоне Бриллюэна кристалла, которая в общем случае представляет собой поверхность четырехмерного гипертора T_{BZ}^3 . Зонная структура материала, таким образом представляет собой отображение зону Бриллюэна на пространство всех блоховских гамильтонианов. Именно топологические свойства данного пространства определяют является ли материал тривиальным изолятором или топологическим. Будем говорить, что два блоховских гамильтониана \mathcal{H} , \mathcal{H}' являются топологически эквивалентными, если существует гладкая функция $F(\lambda)$, $\lambda \in [0, 1]$, такая, что $\mathcal{H} = F(0)$ и $\mathcal{H}' = F(1)$. Гладкую функцию $F(\lambda)$ можно представить как плавную "деформацию гамильтониана", происходящую без закрытия щели. Эта аналогия обуславливает применимость топологического подхода в физике конденсированного состояния вещества. Для того, чтобы описать топологические свойства количественно, необходимо ввести некий инвариант, сохраняющийся для всех топологически эквивалентных блоховских гамильтонианов, простейший пример такого инварианта в 2D - так называемое первой число Черна C_1 . Для его введения используется формализм, основанный на понятиях связности и кривизны Берри. Легко показать, что смещенная в обратном пространстве на бесконечно малую величину блоховская функция $|u_{n\mathbf{k}+\mathbf{d}\mathbf{k}}\rangle$, связана с начальной соотношением:

$$\langle u_{n\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}+\mathbf{d}\mathbf{k}}\rangle = 1 + i\mathbf{A}_n(\mathbf{k})\mathbf{d}\mathbf{k} \quad (1.36)$$

, где $\mathbf{A}_n(\mathbf{k}) = -i\langle u_{n\mathbf{k}}|\nabla_{\mathbf{k}}|u_{n\mathbf{k}}\rangle$ называется связностью Берри. Поскольку выражение 1.36 представляет собой первый член разложения экспоненты, очевидно, что конечное перемещение по замкнутому контуру, принадлежащему первой зоне Бриллюэна дается выражением:

$$\langle u_{n\mathbf{k}}^{init}|u_{n\mathbf{k}}^{final}\rangle = e^{i\oint_C \mathbf{d}\mathbf{k}'\mathbf{A}_n(\mathbf{k}')}, \quad (1.37)$$

где выражение в показателе экспоненты $\gamma_n(S) = i\oint_{\partial S} \mathbf{d}\mathbf{k}\mathbf{A}_n(\mathbf{k})$ называется геометрической фазой или фазой Берри [84]. Если ввести дополнительно

понятие кривизны Берри $\mathbf{B} + \mathbf{n}(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \times \mathbf{A}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k})$, то выражение для геометрической фазы переписывается в виде интеграла по поверхности части зоны Бриллюэна от кривизны Берри:

$$\gamma_n(S) = \int_S d^2\mathbf{k} \mathbf{B}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \quad (1.38)$$

В общем виде, выражение для кривизны Берри с учетом 1.36 можно записать :

$$\mathbf{B}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) = -\mathbf{i} \sum_{\mathbf{n} \neq \mathbf{n}'} \frac{\langle \mathbf{u}_{\mathbf{n}\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \mathbf{u}_{\mathbf{n}'\mathbf{k}} \rangle \times \langle \mathbf{u}_{\mathbf{n}'\mathbf{k}} | \mathcal{H} | \mathbf{u}_{\mathbf{n}\mathbf{k}} \rangle}{(\mathbf{E}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) - \mathbf{E}_{\mathbf{n}'}(\mathbf{k}))^2} \quad (1.39)$$

Легко показать (проинтегрировав по одной той же замкнутой траектории как внутренней и внешней границе), что фаза Берри для всей зоны Бриллюэна равна $\gamma(T_{BZ}^2) = 2\pi N$, где N - целое число. Таким образом, каждой блоховской функции можно поставить в соответствии целое число, которое носит название числа Черна:

$$C_n^1 = \frac{1}{2\pi} \int_{T_{BZ}^2} d^2\mathbf{k} \mathbf{B}_{\mathbf{n}}(\mathbf{k}) \quad (1.40)$$

Суммарное число черна получается из 1.40 суммированием по всем заполненным состояниям ниже уровня Ферми ($C^1 = \sum_n^{occ} C_n^1$). Не составляет труда видеть, что, согласно теореме Гаусса-Бонне полученное выражение для числа Черна полностью математически эквивалентно эйлеровой характеристики поверхности (описывающей количество ручек на сфере, гомеоморфной данной поверхности):

$$\chi(M) = \frac{1}{2\pi} \int_M d\mathbf{S} \cdot \mathbf{K} \quad (1.41)$$

Простейшим примером двумерной физической системы описываемой с помощью числа Черна является двумерный электронный газ в состоянии квантового холловского изолятора [20, 85]. В квантующем магнитном поле электроны в (двумерном) объеме образца вынуждены двигаться по замкнутым циклотронным орбитам, а зонная структура вырождается в последовательность уровней Ландау $E_M = \hbar\omega(m+1/2)$, разделенных эффективными запрещенными зонами [20]. В тоже время, приложенное электрическое поле заставляет циклотронные орбиты дрейфовать, что приводит к возникновению холловского тока, описываемого квантующейся проводимостью $\sigma_{xy} = Ne^2/h$. Хорошо известно, что, электронный транспорт в квантовом холловском состоянии обусловлен существованием однонаправленных

проводящих краевых состояний, которые можно феноменологически рассматривать как результат того, что циклотронные орбиты электронов эффективно "размыкаются" в присутствии границы [20]. С точки зрения топологического подхода же возникновение проводящих состояний на поверхности является следствием топологической неэквивалентности состояния квантового холловского изолятора и вакуума. Однако, подобное состояние еще не является топологическим изолятором, поскольку для его существования необходимо сильное квантующее магнитное поле. Простейший способ реализовать аналогичную систему - найти материал с достаточно сильным спин-орбитальным взаимодействием. Одной из первых систем такого рода стали квантовые ямы CdTe/HgTe, в которых, благодаря сильному спин-орбитальному взаимодействию наблюдается инверсия зонной структуры в HgTe [17, 18]. При определенной толщине квантовой ямы (больше некоторого критического значения) гибридизация зон соседних материалов приводит к возникновению спин-поляризованных одномерных поверхностных состояний на границе квантовой ямы. Такой материал получил название квантового спин-Холловского изолятора (QSHI) или двумерного топологического изолятора. В отличие от описанного выше квантового холловского изолятора данную систему нельзя описать с помощью числа Черна, поскольку число Черна отлична от нуля только в системах с нарушенной симметрией относительно обращения времени. Вместо него, инвариантом описывающим топологию зонной структуры спин-холловского изолятора является так называемый \mathbb{Z}_2 топологический инвариант [19]. Опуская подробное математическое описание, проиллюстрируем его введение следующим образом. В присутствии сильного спин-орбитального взаимодействия уровни энергии являются расщепленными (по аналогии с действием квантующего магнитного поля), однако, для зонной структуры, порожденной блоховским гамильтонианом симметричным относительно обращения времени, в соответствии с теоремой Крамерса существует 2^D (D - размерность обратного пространства) точек высокой симметрии, в которых блоховские функции вырождаются. Данные точки носят название точек Крамерса и обозначаются Γ_{1-2^D} . Для двумерной зонной структуры спин-холловского изолятора существует 4 точки Крамерса: одна в центре и 3 на границе зоны Бриллюэна. Для краевых состояний, существующих внутри объемной запрещенной зоны изменения между двумя последовательными крамерсо-

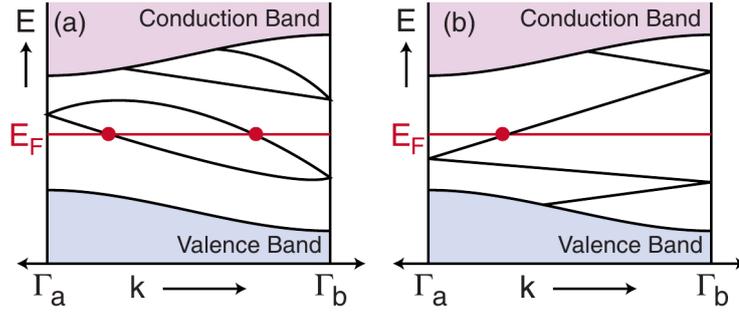


Рис. 1.13: Двумерная зонная структура между двумя точками Крамерса. (а) Случай таммовских поверхностных состояний, б Случай топологически защищенных поверхностных состояний. По работе [20]

выми точками определяет топологический инвариант \mathbb{Z}_2 (И то, будут ли данные состояния топологически защищены). Если для любого значения энергии внутри щели соответствующая изоэнергетическая поверхность пересекет поверхностное состояние четное число раз (рис. 1.13) не являются топологически защищенными и могут быть смещены за счет внешних воздействий вглубь объемной валентной зоны или зоны проводимости. Данный факт можно интерпретировать как то, что данные поверхностные состояния "происходят" только из одной из объемных зон и могут быть непрерывно деформированы обратно. В случае если для всех значений энергии пересечений нечетное число (рис. 1.13) состояния являются топологически защищенными. Математически можно представить, что в зависимости от конкретного вида блоховского гамильтониана каждой из четырех крамеровских точек ставится в соответствие некий параметр $\delta_a = \pm 1$. Результирующий \mathbb{Z}_2 топологический инвариант ν связан с данными параметрами следующим образом:

$$(-1)^\nu = \prod_{a:1,4} \delta_a \quad (1.42)$$

Данный подход легко обобщается на случай трехмерных топологических изоляторов. Одночастичный блоховский гамильтониан для краевых состояний в спин-холловского изолятора имеет вид [20]:

$$H_{edge} = Ak_y \sigma^z \quad (1.43)$$

, таким образом, в отличие от квантового холловского изолятора на каждой границе существует ровно два состояния с противоположными спинами, распространяющиеся в разные стороны. Легко показать простыми рас-

суждениями, что данные состояния защищены от обратного рассеяния на немагнитной примеси. Действительно, в рамках полуклассического описания рассеяния назад, электрон обязан сменить спин на противоположный. Можно представить два возможных пути подобного рассеяния с "поворотом" спина по и против часовой стрелки., в результате чего соответствующие волновые функции оказываются в противофазе и за счет квантовой интерференции подавляют друг друга [22]. Данное свойство топологической защищенности является основным критерием, отличающим поверхностные состояния топологических изоляторов от Таммовских состояний.

1.8.2. 3D топологические изоляторы

По аналогии с двумерными топологическими изоляторами вскоре были найдены соединения, являющиеся трехмерными топологическими изоляторами. Как и в квантовых ямах CdTe/HgTe это материалы Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 и другие [86,87], обладающие большой энергией спин-орбитального взаимодействия, приводящей к инверсии зонной структуры в окрестности Γ точки. В результате, в объеме, данные материалы обладают конечной запрещенной зоной, а на поверхности имеют проводящие топологически защищенные состояния, заполняющие единственный дираковский конус в центре зоны Бриллюэна. Схематично зонная структура трехмерных топологических изоляторов представлена на рисунке ???. Как и в предыдущем случае состояния являются спин поляризованными, с той разницей, что в данном случае спины электронов лежат в плоскости поверхности (при достаточно низких энергиях) и перпендикулярно направлению квазиимпульса. Одночастичный гамильтониан для поверхностных состояний трехмерного топологического изолятора, таким образом, имеет вид:

$$H_{surface} = A(k_x\sigma^y - k_y\sigma^x) \quad (1.44)$$

Для данных материалов также применим аналог топологического описания изложенного выше, однако в силу увеличения размерности пространства, описание существенно усложняется, (вместо 4 точек Крамерса, трехмерная зонная структура обладает 8 точками Крамерса, эффективно распадаемыми на 4 группы, каждая из которых принадлежит определенной плоскости в обратном пространстве и может быть описана как эффективно двумерная зонная структура) и в результате зонная структура трехмерных

топологических изоляторов описывается не одним, а четырьмя \mathbb{Z}_2 топологическими инвариантами, записываемыми как:

$$(\nu_0; \nu_1, \nu_2, \nu_3) \quad (1.45)$$

, среди которых ν_0 используется для классификации топологических изоляторов на сильные и слабые. Слабые топологические изоляторы ($\nu_0=0$) обладают топологически нетривиальной зонной структурой, однако поверхностные состояния в таких материалах не являются истинно топологически защищенными и могут локализовываться в присутствии беспорядка. Любая структура, сотканная из слабых топологических изоляторов также будет являться слабым топологическим изолятором. Так, слабый 3D топологический изолятор можно получить, создав гетероструктуру, состоящую из двумерных топологических изоляторов. Только сильные топологические изоляторы обладают единичным изолированным дираковским конусом на поверхности. Все природные 3D топологические изоляторы, включая исследованный в данной работе теллурид висмута являются сильными топологическими изоляторами ($\nu_0=1$)

В следствии того, что данная область бурно развивается в последнее время появилось множество топологически нетривиальных соединений предсказанных и/или реализованных, не укладывающихся в данную классификацию. Среди них следует упомянуть топологические кондо изоляторы [88], кристаллические топологические изоляторы [89], Флоке топологические изоляторы [90], вейлевские полуметаллы [91].

1.8.3. Электронные свойства

Наибольший интерес при исследования физических свойств топологических изоляторов представляют исследования электронных свойств поверхностных состояний. Несмотря на то, что дираковские электроны в окрестности точки электронейтральности топологических изоляторов не демонстрируют столь высоких значений подвижности (до $10^6 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) как электроны в графене, и что ограничивает интерес к практическому использованию топологических изоляторов в качестве материалов для полевых транзисторов, особенности спиновой структуры поверхностных состояний обуславливают большой интерес к использованию топологических изоляторов в качестве материалов спинтроники [20, 22]. Кроме того, топологи-

ческая защищенность поверхностных состояний может быть использована для создания устройств для устойчивых к ошибкам квантовых вычислений [20].

Транспортные и холловские измерения

По аналогии с графеном можно было ожидать, что наиболее простым способом исследования свойств поверхностных состояний станет проведение транспортных и Холловских экспериментов. Однако, можно показать, что в 3D \mathbb{Z}_2 топологическом изоляторе невозможно наблюдение привычного квантового эффекта Холла. Действительно, проводящие поверхностные состояния топологического изолятора представляют собой замкнутое многообразие, в котором отсутствует граница [20]. Когда симметрия относительно обращения времени снимается внешним магнитным полем линейный закон дисперсии приводит к возникновению "полуцелого" вклада в холловскую проводимость, аналогичную наблюдаемая в монослое графена:

$$\sigma_{xy} = (n + 1/2)e^2/\hbar \quad (1.46)$$

Существенное отличие состоит в том, что в отличие от графена, в котором дираковские конусы являются четырехкратно вырожденными (дважды по спину и дважды по долинному индексу) [86] поверхностные состояния трехмерного топологического изолятора составляют лишь один невырожденный конус в центре зоны Бриллюэна, что позволяет наблюдать действительно дробный вклад в холловскую проводимость. Данный "полуцелый" квантовый эффект Холла является уникальным свойством присущим только TR-симметричным топологическим изоляторам и отражает их нетривиальную топологию зонной структуры. Однако большинство существующих трехмерных изоляторов имеет большое количество дефектов, что приводит к смещению уровня Ферми в глубину валентной зоны или зоны проводимости [92], что осложняет выделение поверхностного вклада в транспортные измерения. Для достижения необходимой чувствительности ведутся активные исследования в области изучения допированных топологических изоляторов [92, 93] и синтез новых соединений данного класса [94]. Лишь недавно удалось провести успешные измерения полуцелого квантового эффекта Холла в недопированных топологических изоляторах [95] и аномального

h

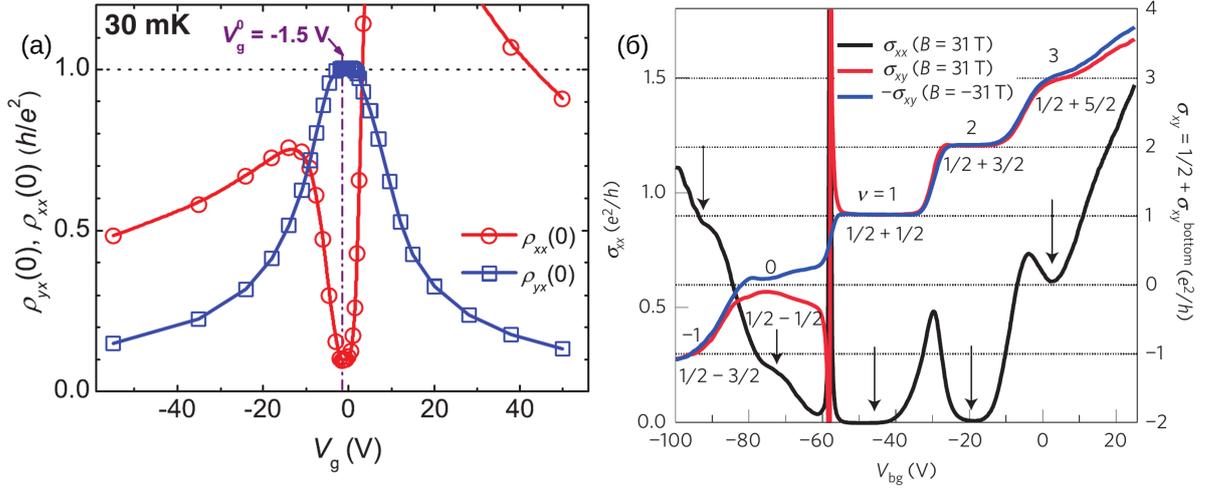


Рис. 1.14: (а) Аномальный квантовый эффект Холла в магнитном топологическом изоляторе $\text{Cr}_{0.15}(\text{Bi}_{0.1}\text{Sb}_{0.9})_{1.85}\text{Te}_3$. По работе [96] (б) Полуцелый квантовый эффект Холла в топологическом изоляторе BiSbTeSe_2 . По работе [95]

квантового эффекта Холла в магнитных топологических изоляторах [96], результаты которых представлены на рисунках 1.14.

Обменное взаимодействие с магнитным полем

В соответствии с изложенным в §1.8.1, поверхностные состояния \mathbb{Z}_2 топологических изоляторов являются защищенными симметрией относительно обращения времени. особый интерес таким образом представляет исследования физических процессов в топологических изоляторах в присутствии внешнего магнитного поля, эффективно снимающего симметрию относительно обращения времени [20]. В литературе встречается два наиболее распространенных способа реализовать эффективное взаимодействие со внешним магнитным полем: Γ -допирование поверхности топологического изолятора магнитными примесями, такими как марганец или железо и создание гетероструктур топологический изолятор/ферромагнетик [23, 97]. Одночастичный гамильтониан для поверхностных состояний с учетом обменного взаимодействия описывается выражением [22]:

$$H_{surf} = C + A_2(k_x\sigma^y - k_y\sigma^x) + \sum_{a=x,y,z} m_a\sigma^a \quad (1.47)$$

собственные значения которого описываются выражением:

$$E_{\vec{k}} = \pm \sqrt{(A_2k_y + m_x)^2 + (A_2k_x - m_y)^2 + m_z^2} \quad (1.48)$$

Не составляет труда видеть, что нормальное к поверхности магнитное поле приводит к открытию щели в спектре поверхностных состояний [23,97], в то время как плоскостное поле в первом приближении не разрушает поверхностные состояния но приводит к сдвигу дираковского конуса в обратном пространстве. В работе [98] было показано, что дальнейший учет несоответствия постоянных кристаллической решетки ферромагнетика и топологического изолятора может привести к открытию щели и при направлении намагниченности в плоскости образца. В работах [23, 24] было показано, что взаимодействие поверхностных состояний топологического изолятора и ферромагнитной пленки приводит к формированию уникальной структуры с антиферромагнитным упорядочением на интерфейсе при этом проводимость такой гетероструктуры демонстрирует резкий скачок при значении внешнего магнитного поля, соответствующего размагниченному (многодоменному) состоянию ферромагнитной пленки интерпретируемый как вклад проводимости поверхностных состояний в окрестности доменных стенок, где щель в спектре не открывается.

Изложенные эффекты являются следствием более общего феномена, характеризующего объем \mathbb{Z}_2 топологического изолятора - топологического магнитоэлектрического эффекта [20], выражающегося в появлении электрической поляризации в качестве отклика на внешнее магнитное поле и намагниченности в качестве отклика на электрическое поле:

$$\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi(\mathbf{M}) + 2P_3\alpha\mathbf{E} \quad (1.49)$$

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi(\mathbf{P}) - 2P_3\alpha\mathbf{B}, \quad (1.50)$$

где α - постоянная тонкой структуры, а $P_3 = \pm\frac{1}{2}$ - квант Холловской проводимости. Помимо изложенных выше были предсказаны и более необычные проявлениями топологического магнито-электрического эффекта, такие как появление магнитного монополя-изображения точечного пробного зарядка над поверхностью топологического изолятора [99], топологические эффекты Керра и Фарадея [100], накопление электрического заряда на поверхности топологического изолятора под структурой с вихревым состоянием намагниченности [101].

Помимо изложенных "статических" эффектов, значительное число работ было посвящено динамическому отклику магнитных гетероструктур на основе топологического изолятора и топологических изоляторов допи-

рованных магнитными примесями на меняющиеся электрические и магнитные поля. Было показано, что плазменные волны в двумерном электронном газе, созданном поверхностными состояниями сопровождаются волнами спиновой плотности - так называемые спин-плазмоны [102], и наоборот, возникновении квантованного электрического тока при движении доменной стенки в магнитной пленке и возбуждение осцилляций плотности заряда на поверхности топологического изолятора за счет возбуждения магнов и спиновой прецессии в ферромагнитной пленке [103]. В дополнение к фундаментальному интересу связанному с наблюдением новых комбинированных спин-зарядовых возбуждений в таких структурах данные эффекты можно использовать для создания управляемых структур с переносом спинового момента [104].

Таким образом, перспективным является исследование структур топологический изолятор/ферромагнетик поверхностно-чувствительными оптическими методами с временным разрешением. Необходимо также отметить, что широко используемый для изучения топологических изоляторов метод спектроскопии фотоэмиссии является неприменимым для исследования внутренних интерфейсов гетероструктур постольку, поскольку глубина проникновения глубокого ультрафиолетового излучения, используемого в данных эксперимента в большинстве материалов не превышает пары нанометров и таким образом, в подобных экспериментах предпочтение следует отдать альтернативным поверхностно-чувствительным методам таким как генерация оптической ВГ.

1.8.4. Оптические свойства

Спектроскопия фотоэмиссии

Самым распространенным методом изучения поверхностных состояний топологических изоляторов является метод спектроскопии фотоэмиссии с угловым разрешением (ARPES), позволяющий непосредственно зондировать зонную структуру в поверхностных слоях. В большинстве синтезированных соединений, подозреваемых на наличие нетривиальной топологии зонной структуры существование поверхностных состояний подтверждается именно таким образом. Существенным прорывом в области исследования топологических изоляторов стало создание расширенных методов

ARPES-спектроскопии, позволяющих детектировать спиновую структуру поверхностных состояний - спин-разрешенная ARPES спектроскопия [105] (spin-ARPES) и ARPES спектроскопия с циркулярным дихроизмом [106] (CD-ARPES). В первом случае, фотоэлектроны вылетевшие с поверхности исследуемого материала после прохождения полусферического спектрометра попадают на специальный Результаты подобных измерений для одного из первых синтезированных соединений $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ представлены на рисунке **1.15**. В рамках второго метода используется упорядочивание спинов при освещении материала циркулярно-поляризованной накачкой. Разные циркулярные поляризации, таким образом, выбивают электроны с противоположными значениями импульса, а угловое разрешение позволяет строить двумерные карты распределение спинов в материале, подобно представленным на рисунке **1.16** для Bi_2Se_3 .

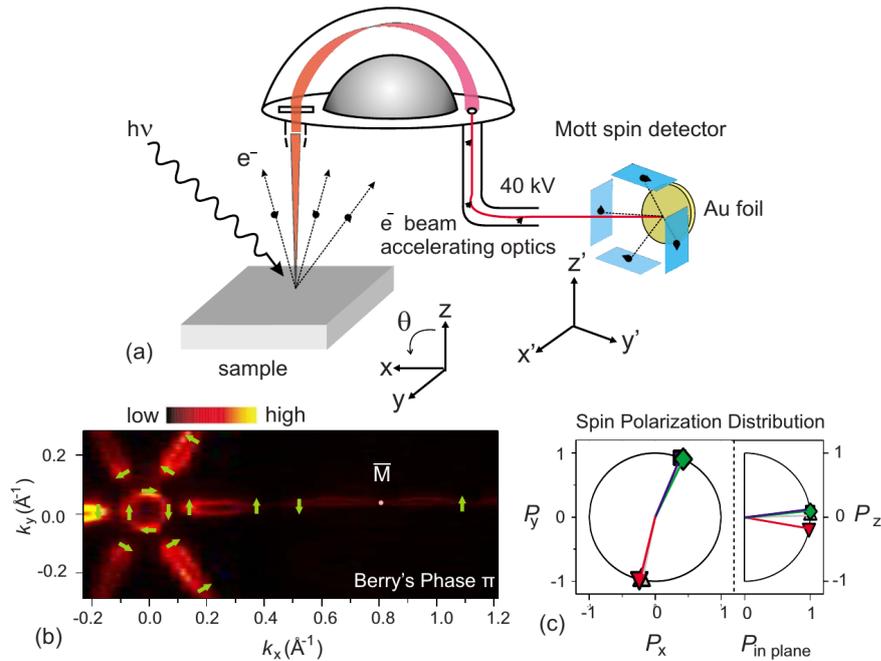


Рис. 1.15: (a) Схема установки по проведению исследований спектроскопии фотоэмиссии с разрешением по спину (b) Распределение проекции спина в изоэнергетическом сечении зонной структуры $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ (c) Суммарная спиновая поляризация электронных состояний в $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$. По работе [105]

Создание ARPES установок с лазерной накачкой позволило также исследовать временную динамику поверхностных зон при возбуждении носителей заряда сверхкоротким лазерным импульсом. С помощью такого метода в топологическом изоляторе Bi_2Te_3 было, к примеру, показано, что даже

при возбуждении данного материала светом с энергией фотона много больше ширины запрещенной зоны на субпикосекундных временах происходит релаксации большей части горячих носителей в незаполненные поверхностные зоны с последующей длительной рекомбинацией [107]. Несмотря на кажущуюся универсальность метода спектроскопии фотоэмиссии с временным разрешением он обладает рядом недостатков таких как существенная дороговизна и сложность проведения эксперимента, и, помимо прочего, ограничением на изучение приповерхностной области исследуемого образца, что ограничивает набор объектов для изучения чистыми и допированными топологическими изоляторами и исключает из рассмотрения любые гетероструктуры на их основе.

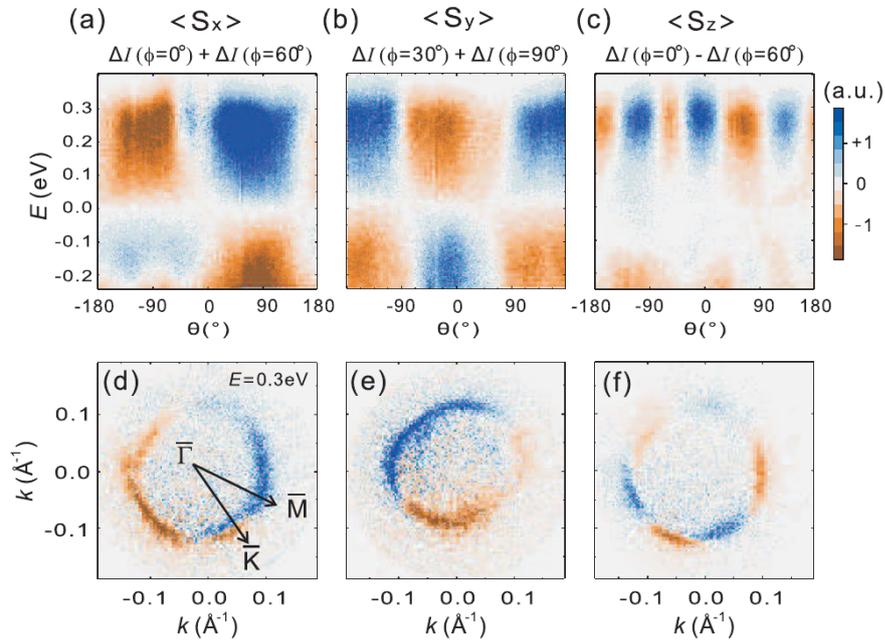


Рис. 1.16: (a)-(c) Распределение средних проекций спина поверхностных состояний Bi₂Se₃ от угла, полученные методом ARPES-спектроскопии с циркулярным дихроизмом (d)-(e) Распределения средних проекций спина поверхностных состояний Bi₂Se₃ в изоэнергетическом сечении. По работе [106]

Генерация фототока

Другим, более простым методом изучения поверхностных состояний селенида висмута являлось изучение линейного циркулярного дихроизма в линейном фотогальваническом эффекте (рис. ??). По аналогии с циркулярным дихроизмом в ARPES измерениях, при возбуждении тополо-

гического изолятора светом с энергией фотона больше ширины объемной запрещенной зоны происходит внутренний фотоэффект со строго определенных электронных состояний в обратном пространстве [27]. Вследствии сохранения импульса, это приводит к возникновению ненулевого фототока, направление которого зависит от поляризации возбуждающего света. В дальнейших работах было показано, что несмотря на сильную зависимость от температуры, связанную с размытием распределения Ферми данный эффект может наблюдаться и при комнатной температуре [?].

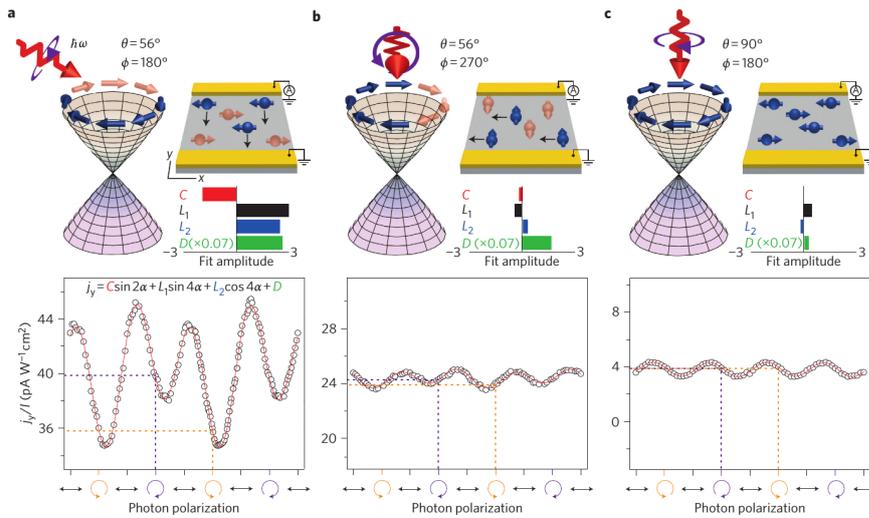


Рис. 1.17: (a)-(c) различные схемы проведения эксперимента по генерации фототока на поверхности Bi_2Se_3 (d)-(e) Зависимости фототока от поляризации накачки при температуре 5К. По работе [27]

Генерация второй оптической гармоники

Другим квадратичным нелинейно-оптическим эффектом, исследованным в трехмерных топологических изоляторах является процесс генерации оптической второй гармоники. Мотивацией к данным исследованиям послужила высокая поверхностная чувствительность метода генерации оптической второй гармоники, что делает данный метод перспективным для изучения поверхностных состояний топологического изолятора. Первые эксперименты такого рода были поставлены группой Гедика из MIT [29] в которых они продемонстрировали наблюдения интенсивного сигнала ВГ от поверхности топологического изолятора Bi_2Se_3 а также провели симметричный анализ, позволивший проинтерпретировать наблюдаемый эффект как

поверхностную дипольно-разрешенную ВГ, вызванную понижением симметрии поверхности с D_{3d}^5 до C_{3v} (3m) (Рис. 1.18(a)). Также в данной работе указано на существенную роль приповерхностного изгиба зон в формировании отклика второй оптической гармоники селенида висмута и проведено подробное изучение долговременной динамики приповерхностного электрического поля, вызванной миграцией вакансий селена, наблюдавшейся ранее с помощью спектроскопии фотоэмиссии с временным разрешением [108]. В дальнейшей работе той же группы [21] была проведена попытка использовать метод генерации оптической второй гармоники и метод накачка-зондирования с циркулярно-поляризованным излучением накачки для селективного изучения поверхностных состояний топологического изолятора. В соответствии с изложенной моделью, под воздействием мощного импульса циркулярно-поляризованной накачки происходит сдвг дираковского конуса в обратном пространстве, что приводит к эффективному намагничиванию поверхности топологического изолятора [106], которую можно наблюдать с помощью нелинейного магнитооптического эффекта Керра. Однако, поскольку циркулярно поляризованный свет вызывает также упорядочивания спинов в объеме топологического изолятора за счет обратного эффекта Фарадея, как было изложено в разделе §, выделение намагничивания поверхности представляется нетривиальной задачей. Для ее решения использовалось сравнение амплитуд фарадеевского вращения для различных углов падения накачки, поскольку при нормальном падении в силу симметрии задачи эффекта сдвига конуса не происходит. Таким образом, было подтверждено малое различие в фарадеевском повороте (Рис. 1.18(c)-(d)) интерпретируемое авторами как результат описываемого ими механизма, однако поскольку процесс намагничивания объем образца также меняется в процессе подобного эксперимента и данный эффект не был полностью учтен авторами данный результат нельзя считать достоверным наблюдением вклада поверхностных состояний топологического изолятора Bi_2Se_3 в генерацию ВГ.

В работе [109] было изучено влияние толщины пленки селенида висмута на эффективность генерации ВГ. Наблюдалось существенное монотонное возрастание сигнала ВГ с сохранением азимутальных зависимостей при уменьшении толщины, что интерпретировалось как результат возрастания концентрации свободных носителей заряда за счет увеличения соотно-

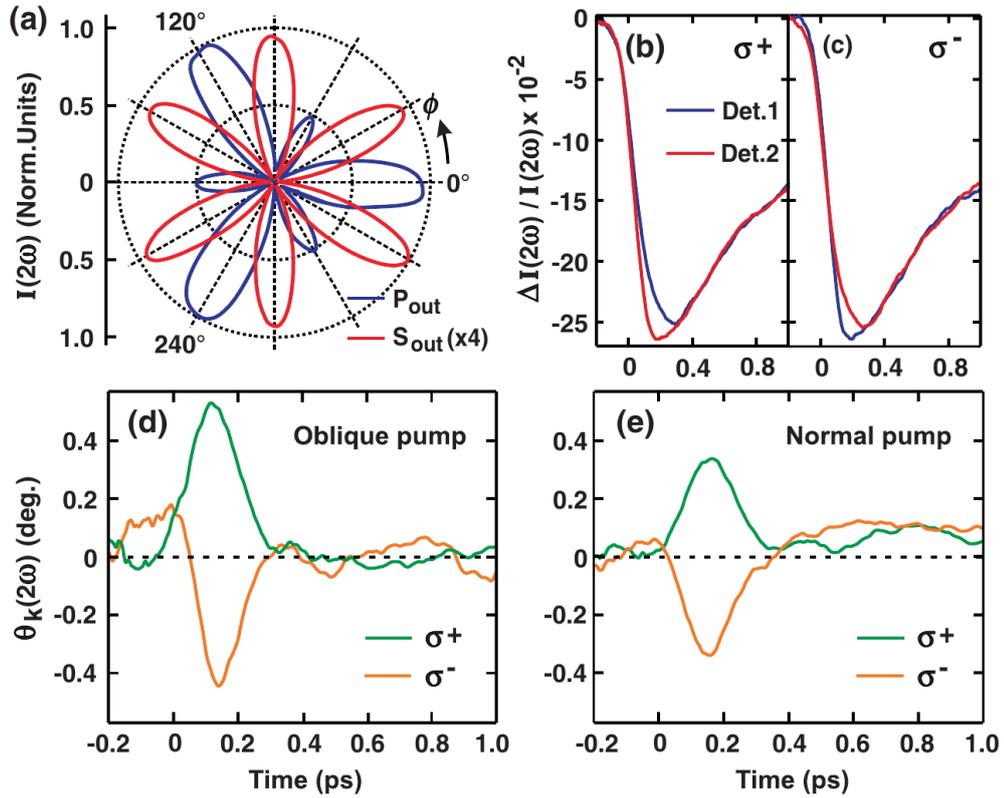


Рис. 1.18: (а) Анизотропия ВГ от поверхности Bi_2Se_3 (б) Зависимость дифференциального отклика ВГ от задержки в Bi_2Se_3 для различных поляризаций накачки и для двух циркулярных поляризаций луча накачки (с)-(д) Зависимости сверхбыстрого поворота плоскости поляризации ВГ от задержки для различных циркулярных поляризаций накачки и углов падения. По работе [21]

нения поверхность/объем, приводящее к существенному возрастанию значений приповерхностных электрических полей, и соответственно эффективности генерации ВГ. Дополнительно, авторами наблюдалась немонотонная особенность в районе толщины в 10 нм, неоднозначно связываемая с возбуждением дираковского плазмона за счет квантовой интерференции с поверхностной рамановски-активной ифононной модой. Необходимо отметить, что все исследования генерации оптической второй гармоники в топологических изоляторах на настоящий момент ограничены изучением селенида висмута, в то время как другие соединения того же класса остаются мало изученными.

Эксперименты накачка-зондирование в Bi_2Te_3

Помимо изучения статических оптических эффектов, на настоящее время было проведено множество экспериментов по изучению динамики оптического отклика в Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 и других трехмерных топологических изоляторах. Помимо уже упоминавшихся разбот по время разрешенной спектроскопии фотоэмиссии [107] и экспериментов накачка-зондирования в нелинейном отклике [21] для в селениде висмута были проведены также традиционные эксперименты по изучению дифференциального отражения в схеме накачка зондирование [110]. Результатом стало наблюдение сравнительно простой биэкспоненциальной динамики охлаждения горячих носителей заряда, происходящей за времена порядка 5 пс, с наложенными на нее слабо различимыми осциляциями полносимметричной фононной моды A_{1g} . Никаких других когерентных колебаний кристаллической решетки в селениде висмута не задетектировано. Теллурид висмута, же, напротив, интересует сообщество в первую очередь как почти идеальный материал для изучения когерентных колебаний кристаллической решетки. В первых работах такого рода наблюдались две оптические фононные моды, интерпретировавшиеся как A_{1g}^1 оптическая фононная мод и ее вторая гармоника, возникающая за счет ангармонизма кристаллической решетки [111]. В дальнейшем высокочастотная мода была отнесена к высокочастотной рамановски-активной фононной моде, соответствующей тому же неприводимому представлению точечной группы симметрии кристалла A_{1g}^2 [112, 113]. Данный вывод был подтвержден моделированием молекулярной динамики и сравнением с результатами измерения спектроскопии рамановского рассеяния света [114]. В работе [115] были подробно исследованы формы спектральных кривых, соответствующих двум полносимметричным фононным модам в зависимости от управляющих параметров, в качестве которых выступали мощность импульса накачки и температура образца. Было показано наличие зависящего от времени чирпа высокочастотной фононной моды. В работах [30, 112] ставился вопрос о механизмах возбуждения когерентных оптических фононных мод, и в результате анализа симметрии а также отсутствия в спектра поперечных мод более низкой симметрии (несмотря на наличие их в спектрах рамановского рассеяния света) был сделан вывод в пользу механизма смещения, аналогично тому, как принято описывать возбуждение фононных мод в полуметаллах, таких

как висмут и сурьма.

ГЛАВА 2

Исследование генерации второй гармоники в многослойном графене

§ 2.1. Экспериментальная установка и образцы

2.1.1. Методика изготовления образцов

Исследуемые образцы представляют собой поликристаллические непрерывные пленки многослойного графена с различным количеством слоев и линейными размерами порядка нескольких миллиметров. Пленки графена были получены химическим газофазным осаждением [46, 81] на никелевую фольгу толщиной порядка 100 мкм при температуре 400 в атмосфере CH_3 , H_2 . Осажденная пленка отравливалась от металлической подложки жидкостным травителем ($FeCl_3$) и переносилась на подложки из кремния с кристаллографической ориентацией (001) с термически выращенным оксидным слоем толщиной 300 нм для максимального оптического контраста [79, 80] и стекла толщиной 150 мкм для оптических измерений. Толщина пленок на кремниевой подложке составляла в среднем 4-5 моноатомных слоев, образцы на стеклянной подложке имелись толщиной приблизительно 2, 5, 10 и 12 моноатомных слоев. Фотографии образцов на кремниевой подложке представлены на рисунке 2.1.

Для пленок толщиной менее 5 моноатомных слоев средняя толщина определялась по положению и форме линии двухфононного рассеяния 2D в соответствии с методикой, описанной в [76]. Для более толстых образцов, была проведена градуировка системы, осуществляющей химическое осаждение графеновых пленок, что позволило контролировать среднюю толщину. Дополнительно, средние толщины для этих пленок определялись с помощью измерений оптического пропускания. Для ряда образцов, было проведено измерение морфологии многослойных пленок с помощью растровой электронной микроскопии, подтверждающее поликристаллический характер осажденных пленок с размерами кристаллитов в 2-3 микрометра, разделенных границами субмикронной ширины. Для проведения измере-

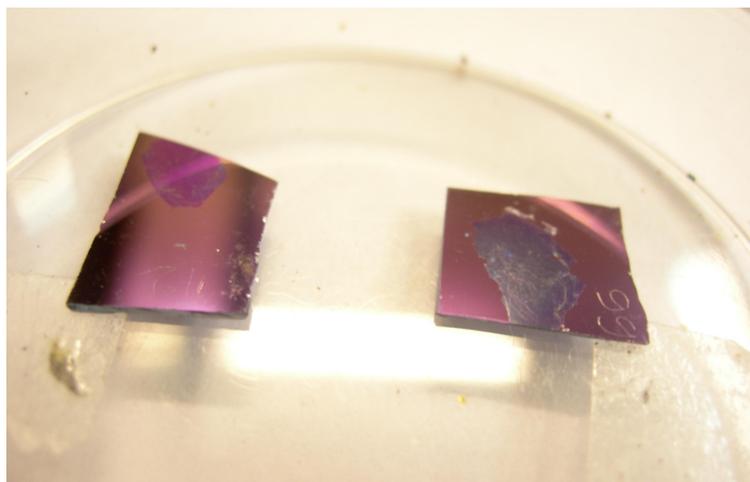


Рис. 2.1: Фотография исследовавшихся образцов графена на кремниевой подложке

ний, предусматривающих пропускания постоянного тока через графеновые пленки был реализован электрический контакт посредством механического прижимания платиновых электродов к поверхности пленки. Точность воспроизведения значений сопротивления пленки (с учетом контактного сопротивления) для одинакового расстояния между контактами и пространственного расположения относительно границ пленки составляла 10-15 %. Типичные значения сопротивлений пленки в наших экспериментах составляли 5 – 10кОм, типичные значения токов и падений напряжений - 0 – 15 мА и 0 – 40 В соответственно. Оценочные значения плотности тока составляют $10^4 - 10^5 \text{ А/см}^2$.

Вольт-амперные характеристики исследуемых структур демонстрируют слабую нелинейность, связанную, вероятнее всего, с несовершенством контактов. Для обеспечения однозначной связи параметров эксперимента везде в дальнейшем ток и падение напряжения на образце измерялись независимо.

Образцы были изготовлены в лаборатории спектроскопии наноматериалов Института Общей Физики РАН под руководством Е.Д. Образцовой.

2.1.2. Экспериментальная установка по наблюдению генерации ВГ

Схема экспериментальной установки на основе фемтосекундного лазера для наблюдения ВГ представлена на Рис. 2.2. В качестве накачки используется линейно поляризованное излучение титан-сапфирового (Ti:Sa)-

лазера. Излучение титан-сапфирового лазера представляет собой импульсы длительностью порядка 100 фс, следующие с частотой 80 МГц. Средняя мощность импульсного излучения порядка 120 мВт при мощности накачки (аргонового лазера) около 3 Вт. Длина волны излучения может изменяться в диапазоне 710 - 850 нм. Спектральная ширина линии на длине волны 800 нм составляет приблизительно 6 нм.

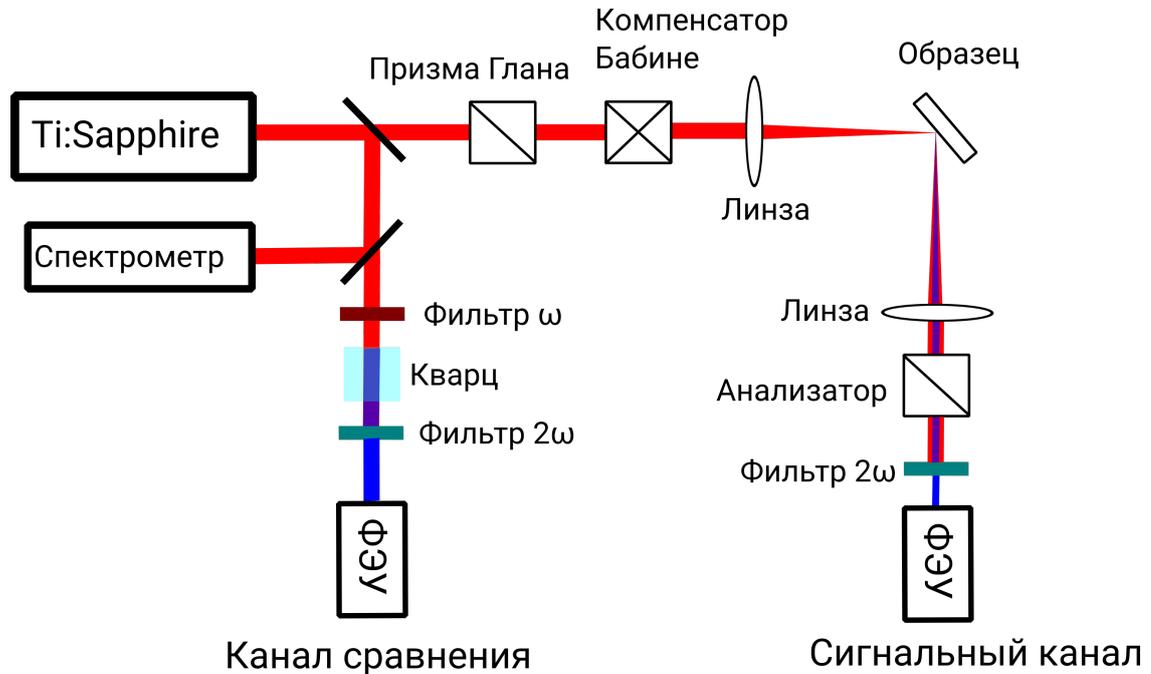


Рис. 2.2: Схема экспериментальной установки.

Поляризация накачки устанавливалась с помощью двойного ромба Френеля и призмы Глана-Тейлора. Далее излучение накачки проходило через фильтр RG695 толщиной 3 мм, подавляющий засветку от аргонового лазера, и при помощи короткофокусной (фокусное расстояние ~ 60 мм) линзы фокусировалось на образец в пятно диаметром порядка 50 мкм. Фильтры BG39 общей толщиной 9 мм, расположенные после образца, отсекают излучение накачки и пропускают излучение второй гармоники, которое посредством линзы преобразуется в параллельный пучок. Пройдя через призму Глана, определяющую поляризацию регистрируемого излучения, сигнал второй гармоники попадает на ФЭУ, работающий в режиме счета фотонов. Сигнал ФЭУ обрабатывается с помощью аналогоцифрового преобразователя (счетчика фотонов). Контроль за длиной волны накачки осуществляется спектрометром. Образец закреплен на столике, который при помощи шагового двигателя может вращаться вокруг своей оси. Часть

излучения Ti:Sa-лазера отводится в канал сравнения. В качестве источника генерации ВГ в канале сравнения используется пластина кристаллического Z-кварца, квадратичная восприимчивость которого не имеет спектральных особенностей в области перестройки Ti:Sa-лазера. В эксперименте измеряется отношение числа отсчетов ФЭУ сигнального канала к числу отсчетов ФЭУ канала сравнения (I_{signal}/I_{ref}), что позволяет уменьшить влияние флуктуаций мощности и длительности импульсов лазерного излучения на величину регистрируемого сигнала.

При помощи источника тока возможно пропускание постоянного тока через образец с возможностью азимутального вращения образца.

2.1.3. Установка для измерения линейных спектров

Для измерения линейных спектров используется установка, собранная на основе спектрометра с CCD-матрицей Avesta ASP100M. Спектральный диапазон спектрометра 160-1200 нм, CCD-матрица имеет 3648 12-разрядных ячеек размером 8x200 мкм каждая. Дисперсионный элемент - дифракционная решетка с 400 штр/мм. Калибровка спектрометра по длине волны производится по известным длинам волн лазеров (первая, вторая, третья гармоники неодимового лазера и гелий-неоновый лазер, соответственно, 1064.0, 532.0, 354.67, 632.8 нм), значения длин волн шкалы спектрометра вычисляются аппроксимацией калибровки полиномом второй степени. Входная апертура спектрометра составляет 1 градус. Спектрометр автоматизирован и управляется при помощи программы, написанной в среде LabView.

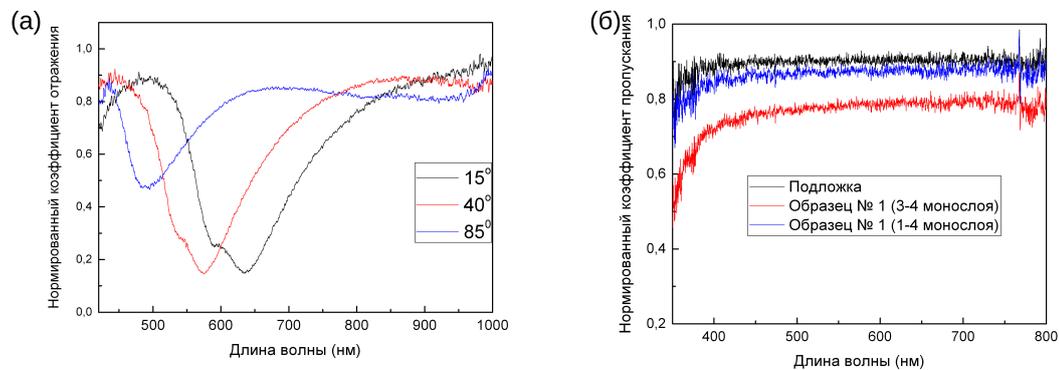


Рис. 2.3: Принципиальная схема установки для измерения линейных спектров. Измеряются: **а** - спектры отражения, **б** - спектры пропускания.

В случае измерения спектров отражения (Рис. 2.3а) свет, генерируемый лампой накаливания, фокусируется линзой, после чего диафрагмой вырезается плоскопараллельный пучок. Расходимость пучка составляет $1,5^\circ$. Пучок попадает на образец под заданным углом падения. Отраженное от образца излучение регистрируется спектрометром.

В случае измерения спектров пропускания (рис. 2.3б) используется указанная выше схема формирования плоскопараллельного пучка. Пучок проходит через образец и регистрируется спектрометром.

Зарегистрированный спектр нормируется. Для нормировки спектров отражения вместо образца помещается зеркало с известным коэффициентом отражения, для нормировки спектров пропускания снимается спектр без образца.

Установка позволяет измерять спектры в диапазоне 450-1000 нм (определяется спектром лампы подсветки) с точностью 1 нм (определяется спектральным разрешением спектрометра).

§ 2.2. Генерация второй оптической гармоники в многослойном графене

§ 2.3. Линейные спектры

На рисунках 2.4а-б предоставлены линейные спектры отражения образцов графена на подложке кремния, измеренные под разными углами падения излучения и спектры пропускания, измеренные под нормалью к поверхности аналогичных пленок графена на стекле. Последние демонстрируют постоянное в широком спектральном диапазоне поглощение, согласующееся с литературными данными [10, 75]. Вблизи коротковолновой границы спектра наблюдается уменьшение пропускания, часто связываемое с сингулярностью Ван-Хофа прямых электронных переходов в окрестности М-точки зоны бриллюэна, сдвинутой за счет экситонного резонанса в область энергий в окрестности 4,5 эВ [75]. В спектре отражения для образцов на кремнии наблюдается минимум, связанный, по-видимому, с интерференцией света в 300 нанометровом оксидном слое и обеспечивающий хорошую видимость графена на подложке (в соответствии с [79, 80])

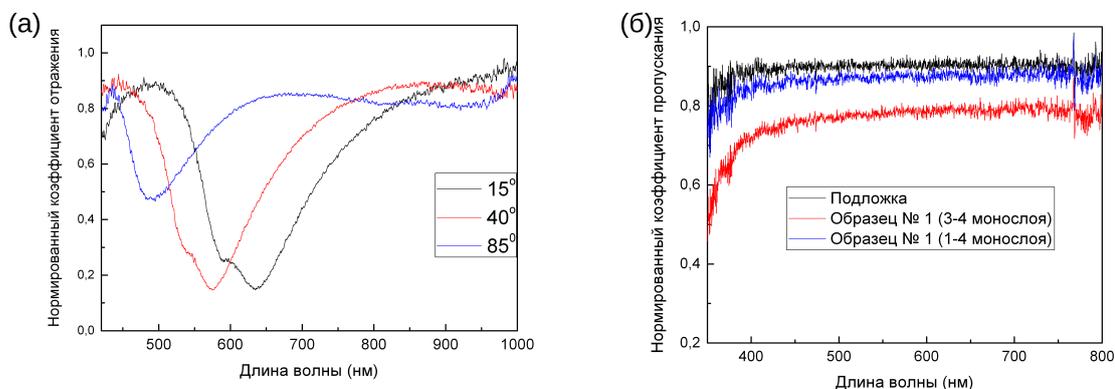


Рис. 2.4: (а) Спектр линейного отражения пленки графена на подложке Si/SiO_2 (б) Линейный спектр пропускания двух различных образцов графена на стеклянной подложке

Для угла падения в 70 градусов и образцов графена на кремнии были измерены линейные спектры отражения для разных точек образца. По измеренным спектрам в области длин волн, где интерференция сказывается наименьшим образом был определен средний разброс по толщине в разных областях пленки, составивший 4-7 монослоев.

§ 2.4. Квадратичный нелинейно-оптический отклик многослойного графена в отсутствие внешних полей

2.4.1. Анизотропия интенсивности второй гармоники

Как уже обсуждалось в §7.3.1 обзора литературы, посвященном симметрии эффекта ТВГ, ключевым является знание морфологии пленки графена на микро- и нанометровых масштабах. Удобным средством для проверки "интегрально" этих предположений является метод измерения анизотропии отраженной ВГ. Кристаллическая решетка монослоя графена имеет гексагональную структуру и, что соответствует группе симметрии C_{6v} ($6mm$). Такая симметрия является слишком высокой, для наблюдения анизотропного сигнала ВГ в дипольном приближении, особенно с учетом малой толщины одного монослойного слоя, что подтверждается экспериментом [13]. В то же время кристаллическая решетка графита (и многослойного графена, получаемого механическим отщеплением) представляет собой последовательность сдвинутых на пол периода решетки графеновых слоев (так называемое АВА соединение), что понижает симметрию до C_{3v} ($3m$). Именно данное понижение симметрии и обуславливает наличие заметного сигнала ВГ от поверхности графита, а также многослойного графена, полученного механическим отщеплением от графита [13]. Таким образом, в случае однородной и строго ориентированной пленки на масштабах порядка диаметра перетяжки лазерного луча интенсивность ВГ от графена, имеющая симметрию третьего порядка $I_{2\omega} \propto |a + b\cos(3\phi)|^2$ должна подавлять квадрупольную гармонику от подложки кремния, азимутальная зависимость которой (для поверхности (001)), имеет симметрию четвертого порядка $I_{2\omega} \propto |a + b\cos(4\phi)|^2$ (Рис. 6В). В случае же разориентированной и/или поликристаллической пленки, когда оправдано приближение однородной пленки, симметрия третьего порядка в отклике отраженной ВГ проявляться не должна.

На рисунке 2.5 представлены анизотропные зависимости интенсивности отраженной ВГ от чистой подложки кремния и структуры графен/ SiO_2 / $Si(001)$. Измерения проводились при угле падения 45° на длине волны 800 нм в pp комбинациях поляризаций накачки и ВГ. Обе

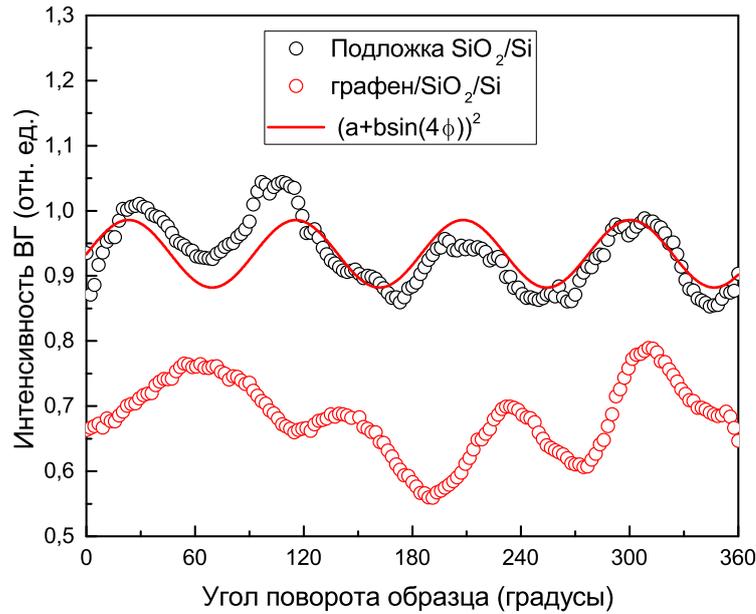


Рис. 2.5: Анизотропия интенсивности отраженной второй гармоники от кремниевой подложки и от структуры графен/ $SiO_2/Si(001)$ в pp комбинации поляризаций накачки и ВГ.

зависимости демонстрируют симметрию четвертого порядка, соответствующую кристаллографической симметрии поверхности кремния (001). Разница в интенсивностях сигналов хорошо описывается поглощением в 5 моноатомных слоях графена исходя из соотношения 2,3% [10] на моноатомный слой. Полученные результаты позволяют сделать вывод об отсутствии у имеющейся пленки графена выделенной кристаллографической ориентации и пренебрежимо малой величине интенсивности ВГ от него при данных экспериментальных условиях. Полученные результаты подтверждают имеющиеся литературные данные [46, 78, 81], сообщающие о сильной неоднородности и разориентированности слоев графена, полученных с помощью CVD методики (см. рис 1.10). Для SP комбинации поляризаций накачки и ВГ получаемые анизотропные зависимости качественно совпадают, для S - поляризованного отклика наблюдается существенно уменьшение величины нелинейного сигнала, симметрии 4-го порядка, в котором не проявляется. Вместо этого наблюдается существенное различие анизотропных зависимостей в разных точках пленки графена, которые не демонстрируют какую-либо периодическую зависимость, что связано, по-видимому, с неоднородностью структуры. Исходя из данного наблюдения можно предположить о том, что отклик ВГ от пленки графена представляет собой по большей части гиперрелеевское рассеяние.

2.4.2. Исследование генерации ВГ от пленок графена на стеклянной подложке

Результаты по измерению азимутарной анизотропии ВГ в многослойном графене на кремниевой подложке позволили предположить, что с точки зрения квадратичного нелинейного отклика, многослойный графен можно рассматривать как изотропную сильно неоднородную среду с сильными флуктуациями квадратичной поляризуемости вдоль плоскости слоев. Несмотря на то, что подобный вывод кажется интуитивно очевидным, поскольку известно, что многослойный графен, полученный химическим осаждением имеет поликристаллическую структуру, спектральная однородность и малая дисперсия числа слоев графена не позволяет однозначно говорить об этом. Удобным средством измерения флуктуация квадратичной восприимчивости в неоднородных средах является метод измерения индикатрисы гиперрелеевского рассеяния света на длине волны второй оптической гармоники [45], позволяющий определить нелинейную корреляционную длину L_{corr} , связываемую, в большинстве случаев с характерным размером нелинейного рассеивателя. Необходимо отметить, что при анализе индикатрис гиперрелеевского рассеяния света необходимо помимо флуктуация нелинейной поляризуемости также учитывать и флуктуация линейных оптических параметров, что было, к примеру показано в работе [116]. Таким образом интерес представляет параллельное измерение индикатрис релеевского и гиперрелеевского рассеяния. Для исследований нелинейного рассеяния использовались как образцы со средней толщиной в 5 моноатомных слоев на кремниевой подложке, так и серия образцов на стеклянной подложке с толщинами 5, 10 и 12 моноатомных слоев, толщина подложки 150 мкм. Для стеклянных подложек было экспериментально показано отсутствие сигнала ВГ в наших экспериментальных условиях в пределах ошибки эксперимента.

На рисунке 2.8А представлена индикатриса гиперрелеевского рассеяния, измеренная в геометрии "на пропускание" от образца толщиной 12 моноатомных слоев. Полученная индикатриса рассеяния имеет типичный близкий к гауссову профиль и сигнал ВГ на пропускание не является линейно поляризованным (Рис. 2.8В). Измерения всех трех параметров Стокса для сигнала второй гармоники в данной экспериментальной геометрии не проводилось, однако на основании полученной поляризационной зави-

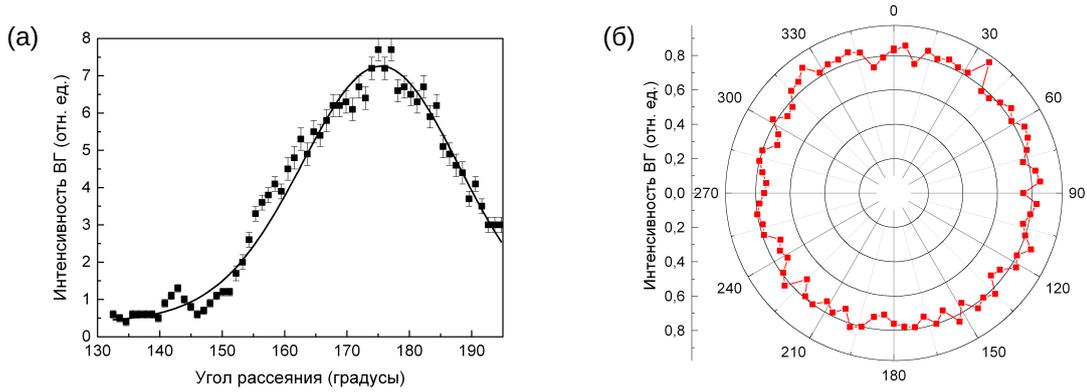


Рис. 2.6: (а) Индикатриса гиперрелеевского рассеяния от пленки графена толщиной 12 моноатомных слоев на стекле в геометрии на просвет (б) Поляризационная зависимость интенсивности ВГ для угла рассеяния $\theta = 180^\circ$

симости (демонстрирующей нулевые значения параметров S_1 и S_2), литературных данных и характера эксперимента, можно сделать вывод о том, что сигнал второй гармоники является полностью деполяризованным. Схожие результаты были получены для более тонкого образца и в геометрии "на отражение". Суммарная интенсивность ВГ в зеркальном направлении в зависимости от точки на образце лежала в диапазоне от 0,02 до 0,1 от величины сигнала ВГ от поверхности кремния. Тем самым, высказанное ранее предположение о малом вкладе графена в сигнал ВГ от структуры графен/ SiO_2 / $Si(001)$ является оправданным. Исходя из результатов измерения индикатрисы рассеяния можно по формуле (1.14) вычислить значение корреляционной длины для ансамбля нелинейных рассеивателей. Полученное из аппроксимации значение - $L_{corr} = 200 \pm 22$ нм, что на порядок меньше, чем известные по литературным данным [46, 81] и РЭМ изображению характерные размеры микрокристаллитов в графене и соответствует скорее толщине "складок" - границ между микрокристаллитами в графене. Для определения характера флуктуаций квадратичной поляризуемости были проведены совместные измерения релеевского и гиперрелеевского рассеяний света в одном и том же образце многослойного графена. полученные результаты представлены на рисунке 2.7. Как можно видеть, характерная ширина индикатрисы линейного (релеевского) рассеяния существенно меньше ширины индикатрисы нелинейного рассеяния, несмотря на то, что измерения релеевского рассеяния проводились с использова-

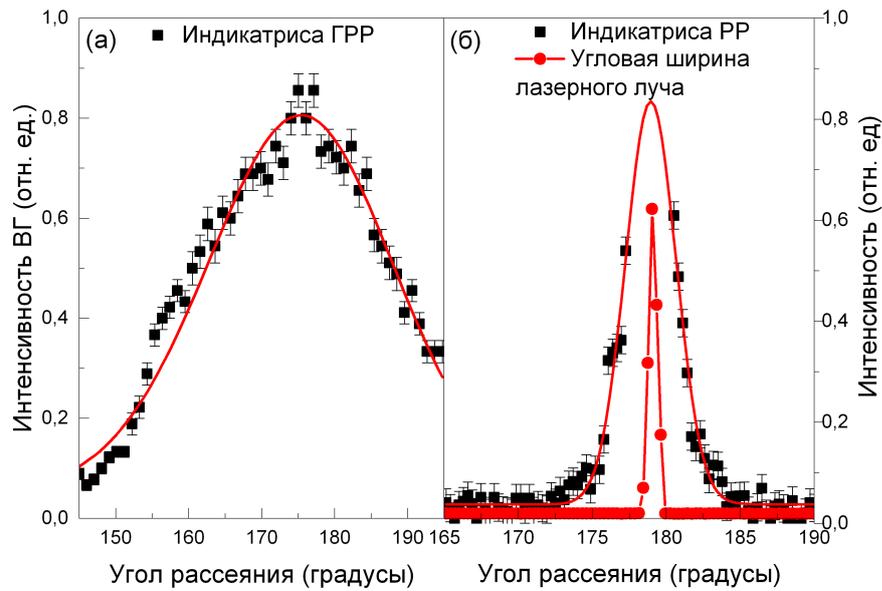


Рис. 2.7: (а) Индикатриса гиперрелеевого рассеяния во второй гармонике от пленки графена толщиной 12 моноатомных слоев; (б) Индикатриса релеевского рассеяния света на длине волны близкой к длине волны ВГ от пленки графена толщиной 12 моноатомных слоев

нием длины волны накачки близкой к длине волны ВГ для нелинейных измерений. Поскольку выражения, которыми были аппроксимированы индикатрисы рассеяния отличаются лишь входящей в качестве параметра длиной волны, можно заключить, что корреляционные длины для флуктуаций линейной и нелинейной поляризуемостей существенно отличаются. Из аппроксимаций экспериментальных зависимостей для релеевского рассеяния получены значения порядка 1.5 мкм, что по порядку величины совпадает с литературными данными о характерных размерах микрокристаллитов в многослойном химически осажденном графене [46, 81] и примерно на порядок превосходит экспериментальное значение корреляционной длины для гиперрелеевого рассеяния. Данный результат находится в соответствии с гипотезой о том, что источником сильного нелинейного рассеяния являются узкие области, разделяющие микрокристаллиты, в которых возможны сильные флуктуации квадратичной поляризуемости в следствии нарушения симметрии механическими напряжениями [43], скоплением заряда [117], которые тем не менее не формируют сильных флуктуаций линейной оптической поляризуемости. Альтернативным тривиальным объяснением наблюдаемого несоответствия параметров линейного и нелинейного рассеяний может служить механизм, связывающий неодно-

родность подложки с параметрами нелинейного рассеяния от графеновых слоев, перенесенных на данную подложку. В случае наличия на подложке неровностей с подходящими характерными размерами их вклад в нелинейное рассеяния невозможно обнаружить при исследовании чистой подложки, поскольку сигнал ВГ (как когерентный так и диффузный) исчезающе мал. Однако, при нанесении на подложку многослойного графена, обладающего большей (в силу наличия проводимости) нелинейностью, наличие подобных неровностей подложки может привести к формированию нелинейного диффузного отклика графеновых слоев. Необходимо отметить, что поскольку кристаллическая решетка многослойного химически осажденного графена является центросимметричной, со структурой соединения слоев отличной от АВА-соединения в графите, под нелинейностью в данном механизме следует понимать квадрупольный вклад, эквивалентный традиционно рассматриваемому для описания нелинейности металлов [118].

Возможность существования такого механизма косвенно подтверждается литературными данными по адгезии графеновых пленок к подложкам разных типов, в особенности плавленному кварцу (SiO_2) [119]. Для исключения рассматриваемого механизма были проведены измерения индикатрисы гиперрелеевского рассеяния света для серии образцов имевших равную среднюю толщину (около 5 моноатомных слоев) но перенесенных на различные подложки - покровное стекло толщиной 150 мкм, эквивалентное использованному ранее и кристаллический кремний (001) с термически выращенным слоем SiO_2 толщиной 300 нм. В последнем случае поверхность подложки являлась атомарно гладкой, что позволяло исключить все механизмы, связанные с неровностью подложки. В данном эксперименте измерения индикатрисы гиперрелеевского рассеяния проводились в геометрии на отражения под углом падения в 60° и SS комбинации накачки и ВГ (для устранения роли зеркального пика на аппроксимации индикатрис), результаты представлены на рисунке ??.

Как можно видеть, вне зависимости от типа подложки, индикатрисы ГРР демонстрируют широкий гауссов профиль соответствующий скорее профилю на рисунке 2.7(в), чем 2.7(г). Обе индикатрисы были аппроксимированы выражением 1.14, что позволило определить величины корреляционных длин $L_{corr} = pm$ для образцов на стеклянной подложке и $L_{corr} = pm$ для образцов на подложке Si/SiO₂ соответственно. Наблюдаемое различие между этими значениями и полу-

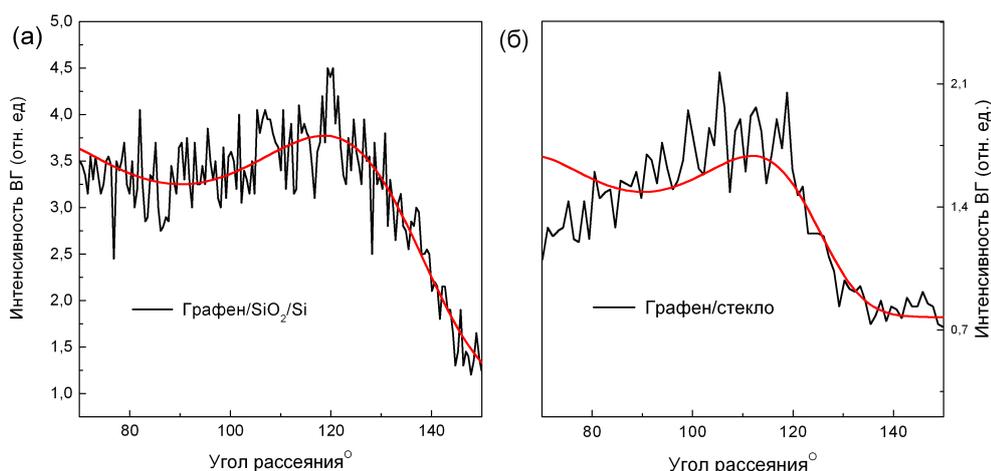


Рис. 2.8: **а:** Индикатриса гиперрелеевского рассеяния от пленки графена толщиной 5-6 моноатомных слоев на кремниевой подложке; **б:** Индикатриса гиперрелеевского рассеяния от пленки графена толщиной 5-6 моноатомных слоев на стеклянной подложке

ченной ранее величиной, по всей видимости связано с неучитываемыми различиями между образцами, получаемыми в различных актах химического газофазного осаждения. Тем не менее, все три значения по порядку величины согласуются между собой и с характерными размерами границ между кристаллитами в графене. Необходимо отметить, что для обсуждаемых образцов были также проведены эксперименты по исследованию релеевского рассеяния в геометрии на отражение и полученные корреляционные длины во всех случаях составили величины порядка 2-3 мкм.

2.4.3. Микроскопия оптической второй гармоники в многослойном графене

Результаты по измерению азимутальной анизотропии и гиперрелеевского рассеяния света в многослойном графене позволяют предположить, что распределение источников нелинейной поляризации на частоте второй оптической гармоники является неоднородным в плоскости образцов. Эксперименты по сравнению параметров релеевского и гиперрелеевского рассеяний в графене позволяют утверждать, что неоднородные распре-

ления линейной и квадратичной поляризуемостей в полоскоси пленок могут не совпадать и быть связаны с различными источниками структурной неоднородности. Для непосредственной проверки данной гипотезы был применен метод микроскопии второй оптической гармоники с использованием в качестве накачки излучения титанат сапфирового лазера с центральной длиной волны 800 нм, длительностью импульса 50 фс и частотой повторения 80 МГц. Излучения лазера фокусировалось на образец спомощью 100-кратного объектива с числовой апертурой 0.9, в пятно порядка 1.5 мкм в диаметре. Схема используемой экспериментальной установки изображена на рисунке 2.9(а). Средняя мощность попадающего на образец излучения поддерживалась в районе 5 мВт, что давало мгновенную мощность порядка 70 ГВт/см². При такой мощности накачки образцы еще не претерпевали необратимых изменений, что подтверждалось стабильностью регистрируемого сигнала во времени. На рисунке 2.9(б) представлено типичное изображение графеновой пленки толщиной 10 моноатомных слоев, полученное с помощью собранного микроскопа второй оптической гармоники. Можно видеть, что основные области, дающие большой вклад в сигнал

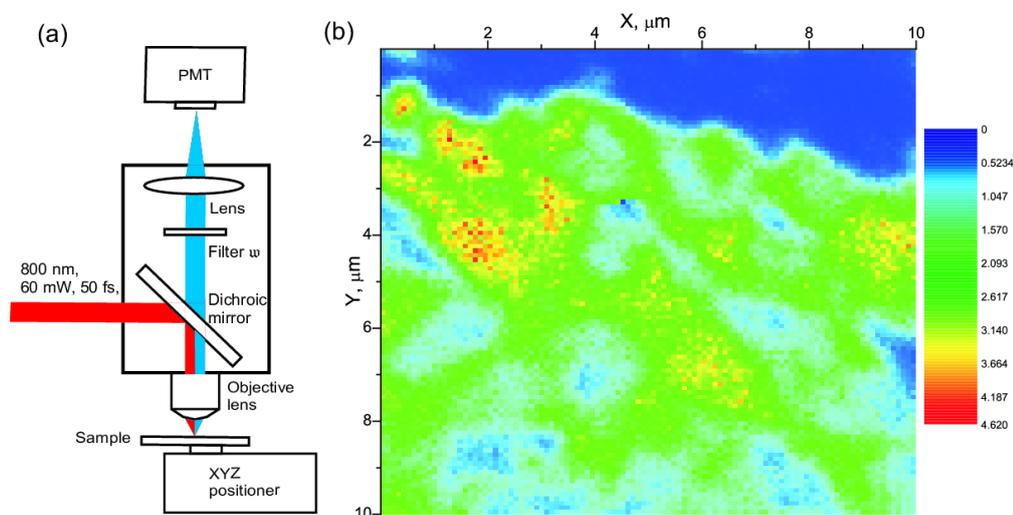


Рис. 2.9: (а) Схема установки по микроскопии ВГ; (б) Типичное изображение образца химически осажденного графена, полученное в сканирующем микроскопе ВГ

второй оптической гармоники представлены протяженными структурами микронной и субмикронной толщины. Следует учитывать, что объекты субмикронного размера на данном изображении являются размытыми в силу ограничений разрешающей способности микроскопа, которая на длине волны второй гармоники составляла порядка 400 нм. Тем самым, несмотря

на некоторое несоответствие в ширинах наблюдаемых неоднородностей с характерными значениями корреляционных длин, полученных из анализа индикатрис гиперрелеевского рассеяния, основываясь на их взаимном расположении можно с высокой степени достоверности утверждать, что области, дающие основной вклад в диффузный нелинейнооптический отклик графена соответствуют "складкам" между микрокристаллитами, которые видны, в частности на изображении, полученном в растровом электронном микроскопе рис.??.

Механизм усиления нелинейнооптических свойств в данных областях достоверно неопределен, однако, базируясь на литературных данных можно выделить следующие возможные варианты:

- Возникновение ненулевой квадратичной восприимчивости за счет нарушения симметрии кристаллической решетки. Данное нарушение симметрии можно рассматривать как индуцированный эффект, вызванный механическими напряжениями в графене в окрестности складки, аналогичный исследованным эффектам роли приложенных и встроенных напряжений в кристаллическом кремнии [43] и железоиттривом гранате [120]. При отличии от нуля компоненты тензора напряжений σ_{xz} , индуцированная плоскостная компонента тензора квадратичной восприимчивости χ_{xxx} может быть записана как $\chi_{xxx} = P_{xxxxz}\sigma_{xz}$, где P -нелинейный пьезооптический тензор.
- Усиление локального поля в окрестности "складки", вызванное сильной неоднородностью локальной кривизны пленки. Данный эффект, аналогичен "эффекту громовода", вклад которого в усиление нелинейнооптических свойств островковых пленок металлов хорошо изучен [121]. В данном случае по аналогии с нелинейностью металла, под нелинейностью графеновых слоев подразумевается квадрупольный вклад в нелинейную поляризацию на частоте ВГ.
- Неоднородное распределение заряда, связанное с локальной кривизной графеновых слоев. Подобный механизм может приводить к возникновению электроиндуцированного вклада в генерацию ВГ [36]. Тем не менее для его реализации необходимо наличие высокой локальной кривизны на наномасштабах сильно меньших, чем характерная ширина складки, что делает данный механизм маловероятным.

- Локальная разница в толщине. Как известно из литературных данных [78], при химическом газофазном осаждении морфология графеновой пленки повторяет морфологию металлической подложки, на которой он был выращен. При этом в областях, разделяющих кристаллиты металла в процессе осаждения могут образовываться области существенно большей толщины чем средняя по пленке. В этом случае квадрупольный вклад в генерацию ВГ от данных областей может существенно превосходить средний по пленке.

2.4.4. "Поперечные" электроиндуцированные эффекты при генерации ВГ

В силу особенностей структуры графен/ SiO_2 / Si , образующей конденсатор с обкладками из графена и поверхности кремния, разделенных 300 нанометровым оксидным слоем, ставилась задача исследования возможности влияния на суммарный отклик ВГ "поперечного", т.е. перпендикулярного к поверхности электрического поля, которое должно вызывать генерацию ЭВГ в кремнии (в области пространственного заряда у границы с оксидным слоем) и в графене. Для изучения этого вопроса был проведен следующий эксперимент. После осуществления омического контакта с пленкой графена, один из электродов отодвигался от поверхности пленки и соединялся с заранее очищенной от оксида задней поверхностью кремниевой подложки с нанесенным слоем индия, необходимого для осуществления омического контакта. После чего между контактами прикладывалось напряжение и измерялось изменение интенсивности отраженной ВГ. В дальнейшем, для устранения возможного эффекта поперечного ЭВГ противоположные поверхности кремния были заземлены для устранения области пространственного заряда, дающей вклад в поперечную ЭВГ.

На Рис. 2.10 представлены временные зависимости интенсивности отраженной ВГ при приложении поперечной разности потенциалов до и после заземления обеих поверхностей кремния. Измерение проведено при угле падения 45° на длине волны 800 нм в pp комбинации поляризаций ВГ и второй гармоники. Было обнаружено, что приложения разности потенциалов в несколько вольт достаточно для наблюдения эффекта поперечного ЭВГ, исчезающего при заземлении контактов. Впоследствии при измерении токоиндуцированной ВГ поверхности кремния оставались заземленными,

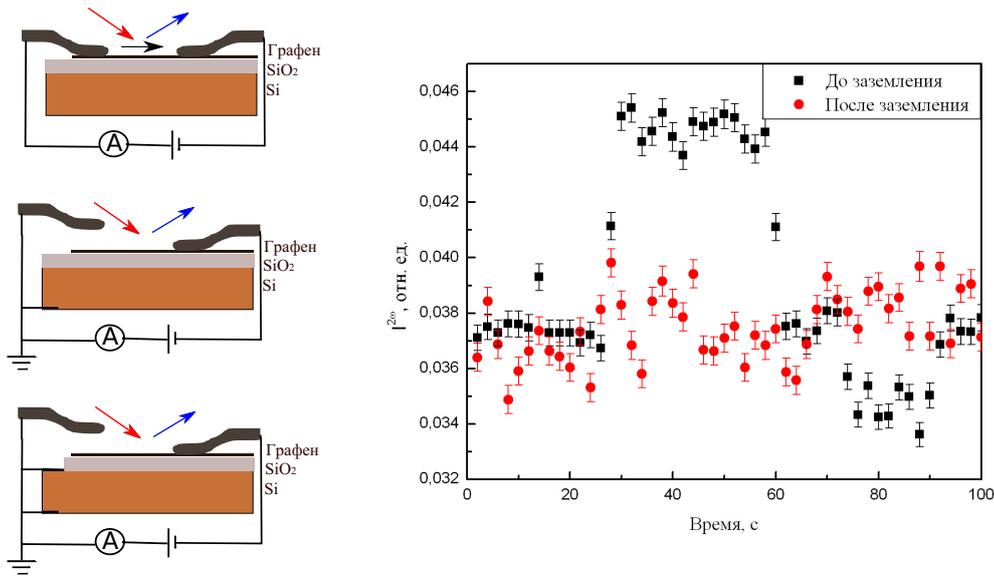


Рис. 2.10: Схема эксперимента по изучению роли поперечной ЭВГ и временные зависимости интенсивности ВГ при поперечной разности потенциалов 10 В до и после заземления поверхностей подложки.

что позволяло не учитывать влияния поперечных электроиндуцированных эффектов на результаты эксперимента.

2.4.5. Генерация токоиндуцированной ВГ

Для изучения генерации токоиндуцированной ВГ в графене осуществлялся омический контакт с пленкой с помощью механического прижимания очищенных платиновых электродов диаметром 0,2 мм. Расстояние между контактами во всех экспериментах составляло порядка 3-4 мм, сопротивление пленки при различных условиях варьировалось от 5 до 10 кОм. Лазерное излучение фокусировалось в пятно между контактами и под микроскопом юстировалось на ось, соединяющую контакты. Ошибка юстировки, определенная по шкале микроскопа, не превышала 200 мкм

В программном пакете COMSOL Multiphysics было проведено численное моделирование распределения плотности тока в двумерной пленке без учета дефектов. Сечения распределения продольной и поперечной компонент плотности тока показаны на Рис. 2.11. Распределения рассчитаны в сечении на расстоянии 0,5 мм от центра симметрии системы вдоль оси симметрии.

Результаты моделирования демонстрируют довольно хорошую однородность распределения тока в зондируемой области, несмотря на точеч-

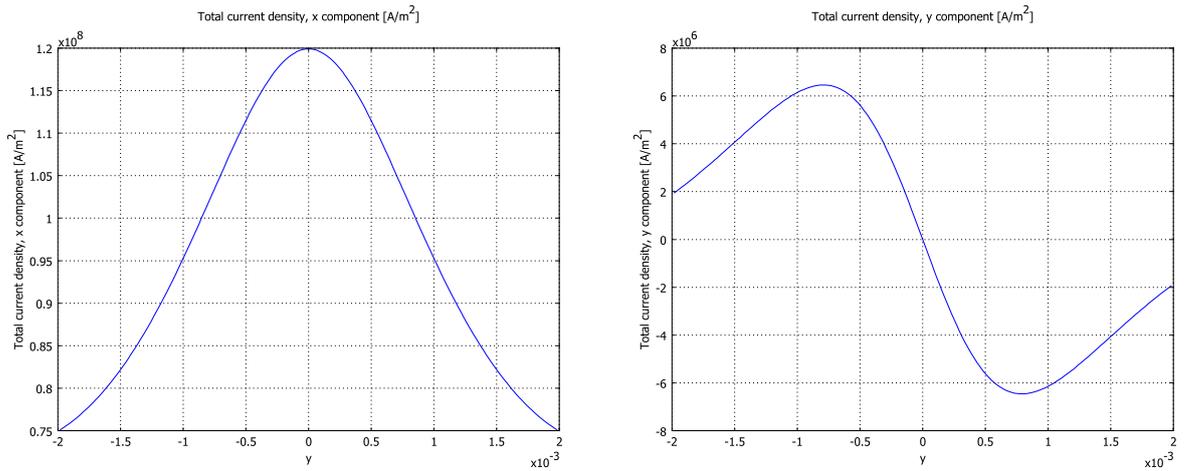


Рис. 2.11: Распределения поперечной и продольной компонент плотности тока в сечении, перпендикулярном оси, соединяющей контакты. Моделирование

ный характер контактов. Необходимо отметить, что существенную роль в формировании распределения тока играют макроскопические дефекты на поверхности пленки, и соответственно, даже при наиболее точном позиционировании перетяжки лазерного пучка между контактами возможно существование компоненты тока в зондируемой области, направленной перпендикулярной оси, соединяющей контакты, и условия наличия разрешенной/запрещенной токовой геометрии могут не выполняться в точности

Исследование зависимости величины ТВГ от величины тока

При приложении напряжения между контактами в пленке графена начинает протекать ток и происходит существенной изменение интенсивности отраженной ВГ. Характерные времена изменения сигнала ВГ при включении и выключении тока не превышают 0,2 – 0,3 (Рис. 2.12), что существенно меньше, чем типичные времена зарядки/разрядки зарядовых ловушек, наблюдаемые ранее при протекании тока в структурах $Si/Co/Au$ [122]. Измерение проводилось для геометрии, при которой направление протекания тока лежит в плоскости падения и в pp комбинации поляризаций накачки и ВГ.

Для фиксированной геометрии протекания тока были измерены зависимости интенсивности отраженной ВГ при фиксированной длине волны

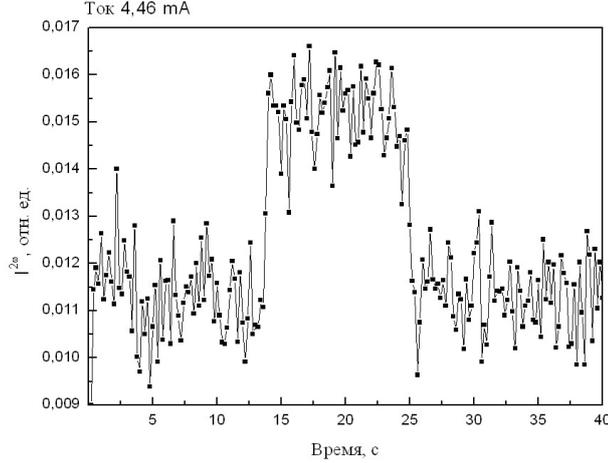


Рис. 2.12: Кинетика изменения интенсивности ВГ, отраженной от структуры графен/ SiO_2 / Si при протекании тока

от величины тока для четырех комбинаций поляризаций излучения накачки и ВГ. Согласно выводам симметричного анализа (§7.3.1), при протекании тока в плоскости падения излучения накачки разрешенными для генерации ТВГ являются комбинации pp и sp , запрещенными должны быть, соответственно, ps и ss комбинации накачки и ВГ. Поскольку для всех случаев величина гармоники от поверхности кремния имеет разную величину, и она является "внутренним гомодином", позволяющим визуализировать эффект ТВГ для сравнения величин эффектов в разных поляризациях использовался так называемый токовый контраст интенсивности ВГ, определяемый в данном случае как $\rho = 2(I^{2\omega}(\vec{J}) - I^{2\omega}(0))/I^{2\omega}(0)$.

С учетом интерференции независящего от тока кристаллографического вклада в генерацию ВГ от поверхности кремния и зависящей линейно от тока (согласно теоретическим предсказаниям [15]) ТВГ, рассматриваемой как малая добавка, суммарная интенсивность $I_{\Sigma}^{2\omega} = (E_{Si} + E(\vec{J}))^2 = E_{Si}^2 + E(\vec{J})^2 + 2E_{Si}E(\vec{J}) \approx E_{Si}^2 + 2E_{Si}E(\vec{J})$, $E(\vec{J}) \propto J$ должна быть линейна по величине тока, что с хорошей точностью наблюдается в эксперименте. Также легко видеть, что наблюдаемый эффект по величине превышает сигналы в запрещенной токовой геометрии (Рис. 2.14А). Обратная ситуация наблюдается для протекания тока перпендикулярно плоскости падения, когда разрешенные и запрещенные геометрии меняются местами (Рис. 2.14В). Наличие ненулевого эффекта в запрещенных PS и SP геометриях соответственно можно объяснить как результат неоднородного распре-

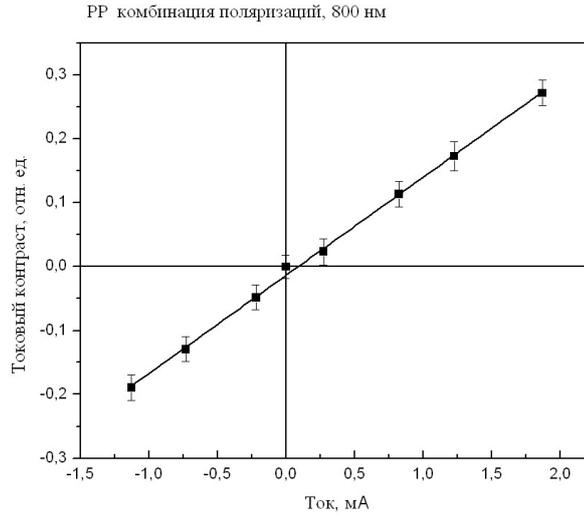


Рис. 2.13: Зависимость величины токового контраста от величины тока, для *pp* комбинации поляризаций, в разрешенной геометрии на длине волны накачки 800 нм

ление тока по поверхности образца.

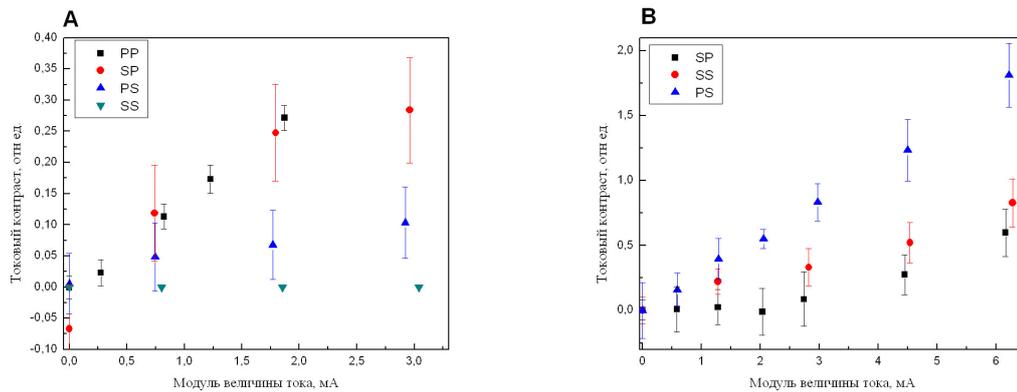


Рис. 2.14: А: Зависимости интенсивности ВГ от модуля тока для разных комбинаций поляризаций при протекании тока в плоскости падения В: Зависимости интенсивности ВГ от модуля тока для разных комбинаций поляризаций при протекании тока перпендикулярно плоскости падения

Спектроскопия интенсивности токоиндуцированной ВГ

Для фиксированной геометрии протекания тока - в плоскости падения и *pp* комбинации поляризаций накачки и ВГ - был измерен спектр интенсивности отраженной второй гармоники в отсутствии тока и при протекании тока в двух противоположных направлениях. Полученный спектр

представлен на рисунке 2.15.

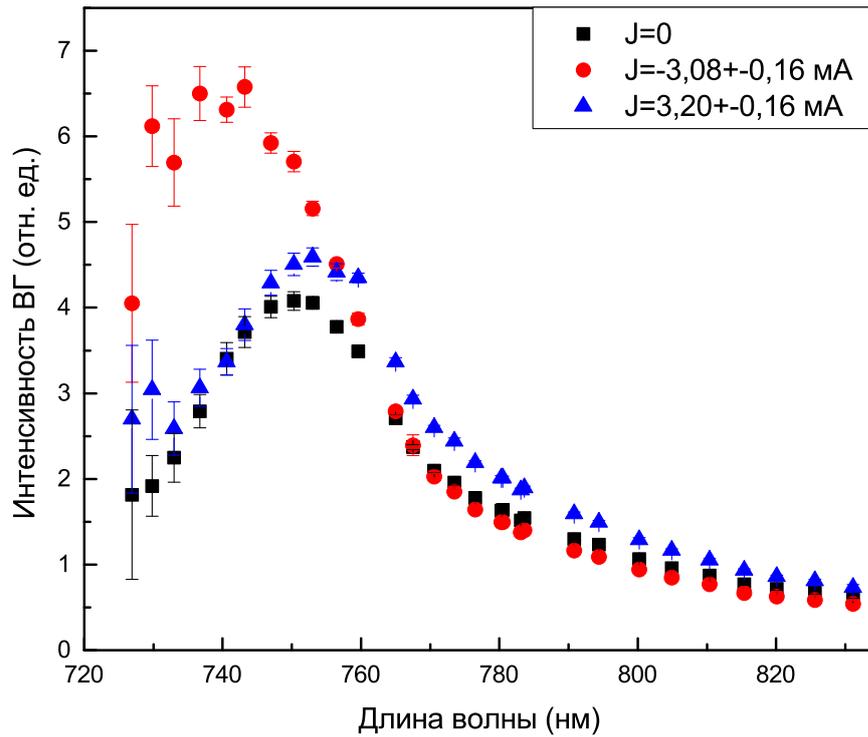


Рис. 2.15: Спектр интенсивности второй гармоники от кремния с графеном в *pp* комбинации поляризаций накачки и ВГ, разрешенной токовой геометрии при отсутствии тока и при токах в противоположных направлениях

Спектр интенсивности ВГ в отсутствие тока повторяет по форме спектральную зависимость ВГ от поверхности кремния, подтверждая, таким образом, сделанный ранее вывод об отсутствии в этих условиях существенного вклада графена в суммарную интенсивность отраженной гармоники. Легко видеть, спектр интенсивности ВГ смещается в противоположные стороны в зависимости от направления протекания тока. Величина спектрального сдвига максимумов достигает 0.05 эВ, что существенно превосходит спектральный сдвиг, связанный с эффектом ЭВГ в кремнии, наблюдавшийся в подобных структурах [38]. Наличие столь сильного сдвига спектра можно интерпретировать как результат интерференции кристаллографического вклада от поверхности кремния и вклада, индуцированного током в графене, происходящей в 300 нанометровом оксидном слое, разделяющем графен и кремний. Возможность существенного вклада интерференционных эффектов также следует из линейных спектров отражения имеющих образцов, демонстрирующих ярко выраженный интерференционный минимум (Рис. ??).

Сдвиг спектра, как хорошо видно из представленной зависимости, приводит к тому, что величины контраста интенсивности ВГ при пропускании тока могут менять знак для разных длин волны и даже быть одного знака. На рисунке **2.15** представлены зависимости токового контраста от величины пропускаемого тока для различных длин волн накачки, относящихся к трем соответствующим областям спектра.

Результаты показывают, что на границах исследуемого диапазона токовый контраст является линейной функцией тока, хотя в промежуточной области, в которой контраст меняет знак, его зависимость от величины тока может быть и нелинейной. Следует отметить, что в пользу интерференционного механизма сдвига спектра также говорит тот факт, что величины спектральных сдвигов меняются для различного относительного вклада токовой гармоники по сравнению с ВГ от поверхности кремния. Существенным является факт, что наблюдаемый интерференционный сдвиг спектра нельзя трактовать как результат интерференции кристаллографической и возникающей посредством тех или иных механизмов электроиндуцированной гармоники в кремнии. Работы по спектроскопии ЭВГ в кремнии, проведенные в схожей геометрии для метал-оксид-полупроводник (МОП) структур [38], демонстрируют незначительный сдвиг спектра даже в тех случаях, когда при наложении электрического поля сигнал гармоники возрастает более чем в два раза. В случае же интерференции токоиндуцированной гармоники в графене, и кристаллографической гармоники от кремния, обладающими своими собственными спектральными зависимостями амплитуд полей ВГ и их фаз:

$$I^{2\omega} \propto |\vec{E}_{Si}^{2\omega}(\lambda) + \vec{E}_{Gr}^{2\omega}(\vec{J}, \lambda)|^2 = I_{Si}^{2\omega}(\lambda) + I_{Gr}^{2\omega}(\vec{J}, \lambda) + 2\sqrt{I_{Si}^{2\omega}(\lambda)}\sqrt{I_{Gr}^{2\omega}(\vec{J}, \lambda)}\cos(\Delta\Phi(\lambda)) \quad (2.1)$$

($E_{Si,Gr}^{2\omega}$ и $I_{Si,Gr}^{2\omega}$ поля и интенсивности ВГ от кремния и графена, $\Delta\Phi$ - разность фаз) существенный спектральный сдвиг максимумов становится возможен.

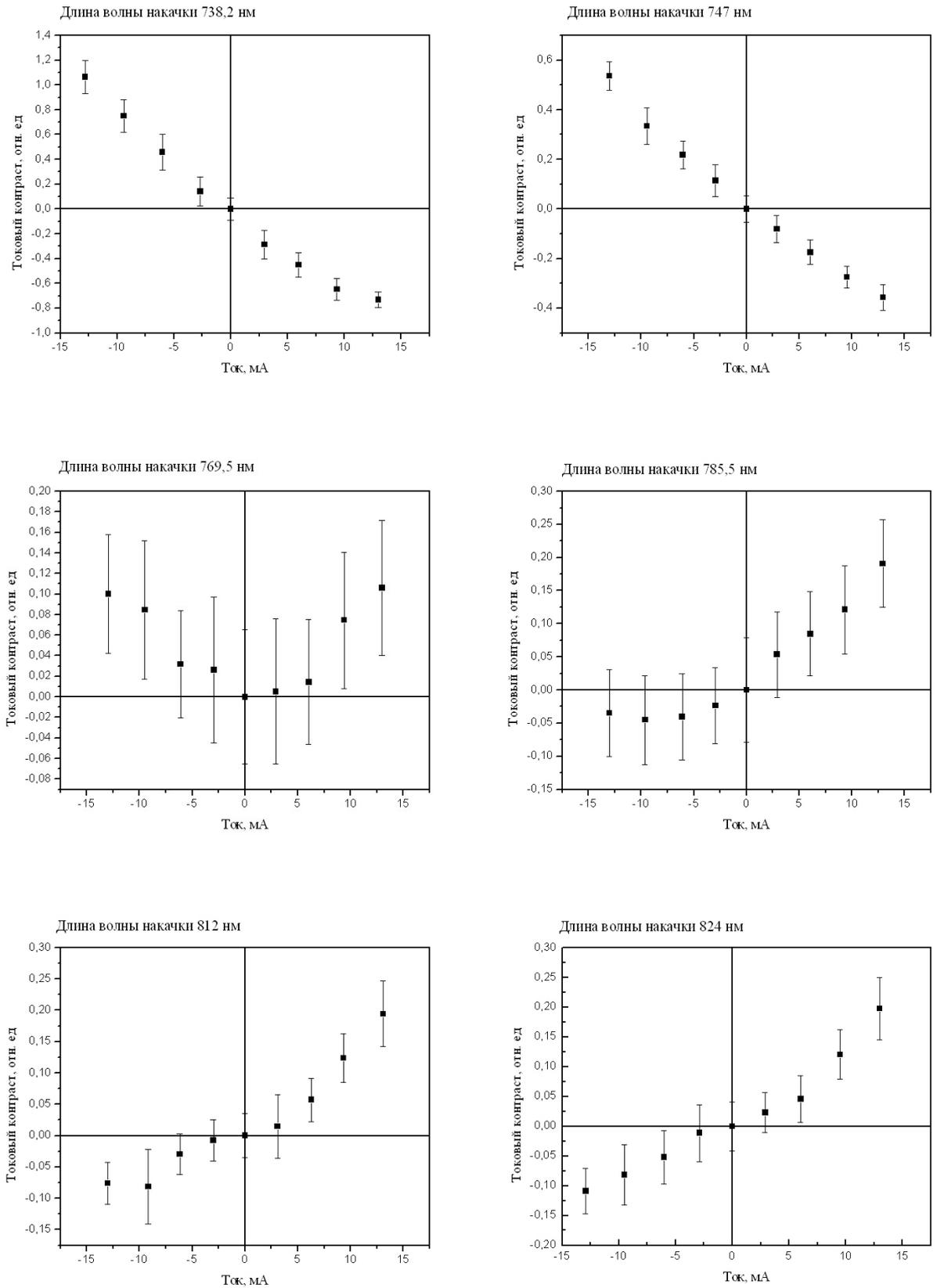


Рис. 2.16: Зависимости интенсивности отраженной второй гармоники от величины тока в pp комбинации поляризаций накачки и ВГ, в разрешенной токовой геометрии для различных длин волн накачки

Используя результаты спектроскопии ВГ, полученные ранее, оказывается возможным рассчитать независимо друг от друга спектр поля (или интенсивности) чисто токоиндуцированного вклада в ВГ и разности фаз между токоиндуцированной гармоникой и остальными вкладами в ВГ, независящими от протекания тока. В предположении изменения общей фазы на π при смене направления тока на противоположное, упомянутые величины будут задаваться выражениями:

$$E_{Gr}^{2\omega} = \sqrt{\frac{I^{2\omega}(\vec{J}) + I^{2\omega}(-\vec{J}) - 2I^{2\omega}(0)}{2}} \quad \Delta\Phi = \arccos\left(\frac{I^{2\omega}(\vec{J}) - I^{2\omega}(-\vec{J})}{4\sqrt{I^{2\omega}(0)}E_{Gr}^{2\omega}}\right) \quad (2.2)$$

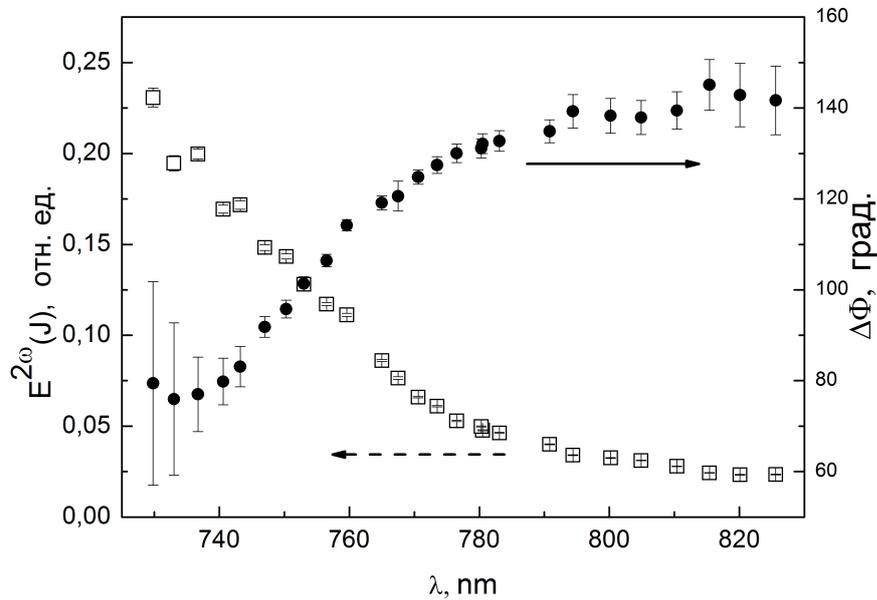


Рис. 2.17: Спектр электрического поля ТВГ (пустые квадраты) и разности фаз между ТВГ и остальным сигналом ВГ (заполненные круги).

На рисунке **2.17** представлены посчитанные спектральные зависимости электрического поля токоиндуцированной ВГ и разности фаз между токоиндуцированной гармоникой и остальными вкладами в сигнал ВГ. Легко видеть, что спектр фазы (Рис. **2.17**, заполненные круги) демонстрирует перегиб в области резонанса прямых переходов в кремнии, что является типичной формой для спектра фазы ВГ в окрестности резонансов. Исходя из этого можно заключить, что основным механизмом описанного выше токоиндуцированного спектрального сдвига является интерференция между ВГ от поверхности кремния и токоиндуцированной гармоникой в графене, и существенное изменение фазы ВГ от поверхности кремния в окрестности

резонанса прямых переходов.

Более интересным представляется посчитанный спектр поля ТВГ в графене (Рис. 2.17, пустые квадраты). Полученный спектр демонстрирует существенное возрастание сигнала ВГ на коротковолновом краю спектра с предположительным наличием резонанса, находящемся за пределами возможности перестройки длины волны нашей экспериментальной установки. Можно также заметить возрастание поглощения в графене в синей-ультрафиолетовой части спектра (см. рис. 2.3, [75]), на длинах волн, примерно соответствующих длине волны второй гармоники на краю перестройки титан-сапфирового лазера, часто связываемое с экситонным резонансом на 4,5 эВ и/или резонансом прямых переходов на 5,1 эВ.

§ 2.5. Обсуждение результатов

В наших экспериментах было исследовано изменение интенсивности отраженной ВГ от структур Si/SiO_2 /графен в условиях протекания тока вдоль пленки графена а также структур многослойный графен/стекло под воздействием механических напряжений.

2.5.1. Генерация токоиндуцированной ВГ

Для исследований генерации токоиндуцированной ВГ в графене использовались образцы многослойного (4-5 моноатомных слоев) графена на подложке $SiO_2/Si(001)$. Поверхностная ВГ от кремния при этом играла роль "гомодина", визуализировавшего токоиндуцированные изменения в суммарной интенсивности отраженной ВГ. Основным предположением является утверждение об отсутствии какого-либо влияния прикладываемого к графену электрического напряжения на свойства кремния и сигнал отраженной ВГ от него. Данное предположение считается оправданным, поскольку измерения сопротивления структур демонстрируют отсутствие электрического контакта между поверхностью оксида и поверхностью кремния, а влияние поперечных электроиндуцированных эффектов мы исключили, заземлив поверхность кремния (см. §10.3). Исходя из этого можно заключить, что изменения суммарного сигнала ВГ связаны именно с протеканием тока в графене. В подтверждение данного предположения также говорит факт наблюдения существенных спектральных сдви-

гов в спектре интенсивности ВГ, нетипичный для электроиндуцированной ВГ [38] и связанный, по-видимому, именно с интерференцией разнообразных вкладов в ВГ от пространственно различных точек системы (т.е. поверхности кремния и графена).

Линейность наблюдаемого эффекта по величине тока является подтверждением того, что этот эффект связан именно с протеканием тока (или продольным полем между контактами), а не с нагревом или механическими напряжениями в пленке, появляющимися при пропускании тока. Тем не менее, наблюдаемый эффект не демонстрирует ярко выраженной запрещенной/разрешенной геометрии при протекании тока, как того следовало ожидать, исходя из симметричного анализа системы. Наиболее простым объяснением данного факта является макроскопическая неоднородность (на масштабах порядка 100 мкм) имеющейся пленки графена, явственно видная на оптическом изображении образца в микроскоп. В частности, на поверхности пленки хорошо видны случайным образом расположенные макроскопические дефекты. Наблюдения ТВГ при фиксированном положении контактов в окрестностях подобных неоднородностей показало, что сигнал сильно зависит от положения зондируемой области, что косвенно подтверждает предположения. С использованием программного пакета COMSOL Multiphysics было проведено численное моделирование для распределения тока в графене в присутствии непроводящих неоднородностей диаметром около 100 мкм. Результаты моделирования также подтверждают предположение.

Кроме того, в процессе измерений было замечено наличие незначительной нелинейности ВАХ для структур, выражавшееся в различии сопротивлений одного и того же образца с фиксированными контактами для разных полярностей. Наблюдаемое различие несущественно менялось при изменении расстояния между контактами, что свидетельствует об омичности самой пленки графена и наличии переходов вблизи контактов. Необходимо отметить, что, согласно литературным данным, нелинейности р-п переходы в графене возникают всегда даже при идеальном контакте графена с металлом [123]. На результаты измерений описываемое явление, тем не менее, не влияло, поскольку в каждом конкретном случае падение напряжения и величина тока на образце измерялись независимо.

Одним из наиболее интересных результатов являются полученные

спектры поля ТВГ и разности фаз. Наличие перегиба в спектре фазы в окрестности резонанса прямых переходов в кремнии подтверждает предположение о роли интерференции в формировании спектра суммарного сигнала, в то время как отличие спектра поля ТВГ от характерного спектра ВГ в кремнии подтверждает предположение о том, что наблюдаемые эффект имеет отношение именно к пленке графена. Существенное возрастание сигнала ТВГ на коротковолновом краю спектра дает надежды на существования резонанса ТВГ в графене в ближнем УФ диапазоне. Согласно литературным данным, [10] оптические свойства графена не демонстрируют резонансных особенностей в широкой спектральной области, однако в ультрафиолетовой области возможны резонансы поглощения, связанные с прямыми переходами (5,1 эВ) [?] или имеющими экситонную природу (4,5 эВ) [75]. Измерения спектра пропускания образцов графена на стекле демонстрируют уменьшение пропускания, начинающееся приблизительно на 400 нм, что соответствует приблизительно длине волны ВГ в наших нелинейно-оптических экспериментах. Исходя из вышесказанного можно сделать предположения о возможной роли упомянутых резонансов в усилении эффекта ТВГ в многослойном графене.

Без рассмотрения пока остался один из наиболее существенных вопросов, а именно является ли наблюдаемый эффект чисто токоиндуцированной второй гармоникой, проявляющейся по механизму, описанному в [15], или электроиндуцированной гармоникой, вызванной электрическим полем между контактами. Несмотря на то, что полного ответа на этот вопрос нет, можно попытаться привести численные оценки, косвенно подтверждающие то или иное утверждение, и возможные методики, которые могут позволить ответить на поставленный вопрос экспериментально при дальнейшем исследовании.

Начнем с численных оценок. Исходя из оценки величины токоиндуцированной восприимчивости второго порядка χ_{zzz} , данной в [15], с учетом достигаемых плотностей тока порядка 10^5 А/см² получаем численную оценку для токоиндуцированной квадратичной восприимчивости - $\chi^{(2)} \approx 10^{-12}$ м/В, в то время как электроиндуцированная квадратичная восприимчивости при сопутствующих полях в 10^2 В/см достигает значений $\chi^{(2)} \approx \chi^{(3)} E_{dc} \approx 5 \times 10^{-19}$ м/В. Исходя из оценок, токоиндуцированные эффекты даже для трехмерных систем с теми же параметрами должны су-

щественно сильнее проявляться чем электроиндуцированные, не говоря об обсуждавшемся ранее усилении еще на два порядка за счет двумерности системы.

Несмотря на существенную разницу в оценочных величинах ТВГ и ЭВГ в рассматриваемой системе, проведенные оценки являются лишь косвенным свидетельством преобладания токоиндуцированных вкладов в генерацию ВГ над электроиндуцированными. Для того, чтобы решить этот вопрос окончательно, необходимо экспериментально подтвердить обсуждаемое предположение. Ниже предлагаются различные методики, позволяющие достичь указанной цели:

- Наиболее простой методикой является измерение ТВГ с последующим искусственным прерыванием электрического контакта в пленке при фиксированных электродах. Электрическое поле при этом будет ослабляться в ϵ раз. Сложность заключается в том, что величина статической проницаемости графена, вообще говоря, не равна таковой для графита и ее значение неизвестно.
- Другой метод состоит в исследовании величины ТВГ в зависимости от степени допирования графена. Данный метод должен позволить эффективно отделить ЭВГ от ТВГ, однако реализация его затруднена техническими сложностями в получении допированного графена. Лишь недавно начали появляться первые работы по данной тематике [124].
- Третий обсуждаемый метод сводится к проведению сравнительных измерений ТВГ для образцов трехмерного пиролитического графита. Методом механического отщепления легко получить пленки графита толщиной порядка нескольких микрон и латеральными размерами порядка сантиметра. Для подобных пленок возможно проведение всех тех измерений, что были сделаны для графена, а сравнение результатов позволит выделить наличие фактора усиления эффекта ТВГ в графене, связанного с понижением размерности и особенностями электронного транспорта.
- Также для разделения ЭВГ и ТВГ можно использовать метод спектроскопии рамановского рассеяния в условиях протекания тока. Хорошо известно, что наличие приповерхностного изгиба зон, возни-

кающего при приложении электрического поля (и ответственного за ЭВГ) приводит к сдвигу фононных частот и изменению спектра и интенсивности рамановского рассеяния, приводя к так называемому электроиндуцированному рамановскому рассеянию (EFIRS) [125]. В то же время, спектр рамановского рассеяния не должен зависеть от распределения электронной плотности, которое является ключевым фактором в генерации ТВГ.

§ 2.6. Выводы по второй главе

В данной главе исследованы особенности генерации второй оптической гармоники в многослойном графене в том числе в условиях протекания тока. Были получены следующие результаты:

- Измерены спектры линейного отражения и поглощения для образцов многослойного графена, полученного методом химического газофазного осаждения и перенесенного на подложки Si/SiO_2 и стекла. Образцы на стекле демонстрируют постоянное поглощение в широком спектральном диапазоне, что согласуется с литературными данными [10] для образцов на кремниевой подложке в спектре отражения обнаружен четко различимый интерференционный минимум. Из измеренного спектра отражения оценено число моноатомных слоев в пленке графена, лежащее в диапазоне 4-7 слоев.
- Показано, что азимутальная анизотропия интенсивности второй оптической гармоники от структуры графен/ $SiO_2/Si(001)$ демонстрирует симметрию четвертого порядка, соответствующую кристаллографической ориентации поверхности кремния. Различия в интенсивностях ВГ от чистой поверхности кремния и поверхности, покрытой пленкой графена, соответствует линейному поглощению в графене.
- Исследованы особенности некогерной генерации ВГ в пленках химически осажденного графена. Показано, наличие сильного нелинейного рассеяния, связанного, предположительно с флуктуациями квадратичной восприимчивости в окрестности границ между кристаллитами. Данный результат подтверждается проведенными измерениями микроскопии ВГ, продемонстрировавшей сетчатую структуру распределения нелинейной поляризации в плоскости пленки
- Исследованы токоиндуцированные эффекты при генерации второй гармоники от структуры Si/SiO_2 /графен:
 - Наблюдался эффект токоиндуцированной гармоники в структурах графен/ $SiO_2/Si(001)$ при пропускании постоянного тока через пленку графена.

- Экспериментально обнаружено, что характерные времена изменения интенсивности ВГ при приложении электрического тока составляют величины не больше $0,2 - 0,3$ с, что существенно меньше характерных времен зарядки/разрядки зарядовых ловушек в приповерхностном оксидном слое.
- Экспериментально обнаружено, что интенсивность ВГ прямо пропорциональна величине тока, протекающего в слое графена, что согласуется с феноменологическим описанием эффекта.
- Экспериментально показано, что величина эффекта для "разрешенной" по симметрии геометрии ТВГ выше, чем в соответствующей "запрещенной" геометрии. Наличие эффекта в запрещенной геометрии интерпретируется как результат частичного "растекания" тока по поверхности образца, связанного с точечным характером контактов и наличием макроскопических дефектов.
- Проведены измерения спектроскопии интенсивности ВГ в присутствии тока. Обнаружен спектральный сдвиг максимума спектра интенсивности ВГ, достигающий $0,05$ эВ при токе в 3 мА, что интерпретируется как результат интерференции токоиндуцированной ВГ от графена и кристаллографической ВГ от кремния.
- Рассчитаны спектры поля ТВГ и разности фаз токоиндуцированной и кристаллографической ВГ от кремния, демонстрирующие интерференционный характер спектральных сдвигов интенсивности ВГ в структуре графен/ SiO_2 / $Si(001)$. Возрастание интенсивности токоиндуцированной ВГ в спектральном диапазоне $730-800$ нм, связано, вероятно, с интерференции на длине волны накачки в 300 нм слое SiO_2

ГЛАВА 3

Изучения динамики линейного отржения топологического изолятора Bi_2Te_3

§ 3.1. Экспериментальная установка и образцы

3.1.1. Изготовление образцов

Исследуемые образцы представляют собой монокристаллы топологического изолятора Bi_2Te_3 , с характерными размерами порядка сантиметра, выращенные методом Бриджмена из расплава висмута и теллура. Образцы получены расщеплением одиночного монокристалла, изготовленного в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова под руководством Л.В. Яшиной. Наличие защищенных проводящих поверхностных состояний в кристаллах, полученных аналогичным методом было подтверждено методами спектроскопии фотоэлектронной эмиссии с угловым разрешением [126]. Для характеристики образцов теллурида висмута в видимой и ближней инфракрасной области спектра были проведены исследования эллипсометрии. При анализе кривых $\psi(\lambda)$ и $\delta(\lambda)$ использовался итерационный алгоритм, не требующий априорной задачи модели. Результаты восстановленных таким образом значений n и k представлены на рисунке ??.

Можно видеть, что зависимость $n(\lambda)$ является немонотонной функцией длины волны излучения с характерной особенностью в районе длины волны 800 нм (энергии 1,5 эВ), которая соответствует резонансу межзонных переходов и согласуется с литературными данными [127]. В дальнейших измерениях выбор длин волн накачки выбирался в том числе и исходя из данных спектральных зависимостей.

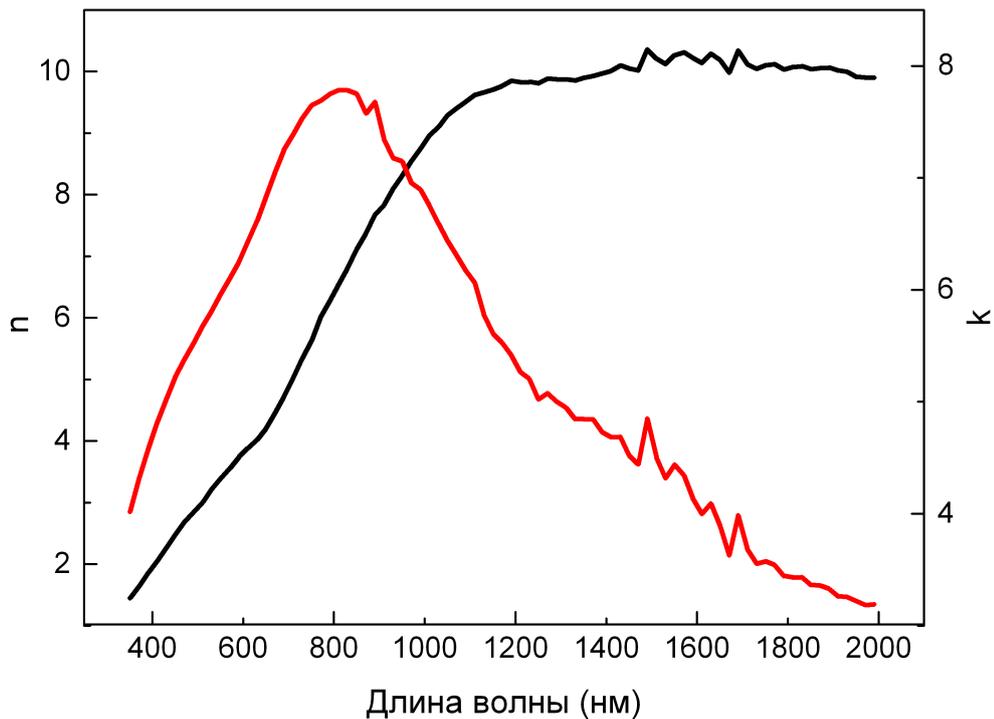


Рис. 3.1: Спектры действительной и мнимой частей показателя преломления Bi_2Te_3

3.1.2. Установка для измерения динамики оптического отражения

Схема экспериментальной установки для измерения динамики оптического отражения приведена на рисунке ???. В качестве излучения накачки использовался выход фемтосекундного оптического параметрического генератора света Spectra Physics TOPAS на длине волны 1,5 мкм, в то время как для зондирования использовалось излучение регенеративного усилителя Spectra Physics Spitfire на длине волны 800 нм. Длительность импульсов в обоих каналах была порядка 70 фс, с частотой повторения 1 кГц. Зондирующее излучение дополнительно разделялось на сигнальный канал и канал сравнения, для исключения флуктуаций лазерного излучения. Излучение накачки дополнительно модулировалось с частотой 500 Гц, что позволяло синхронно измерять отраженный сигнал как в присутствии излучения накачки так и в отсутствии такового. Детектирование осуществлялось с помощью быстрых фотодиодов с усилением, задержка между импульсами накачки и зондирования осуществлялась с помощью механической линии задержки, автоматизированной с помощью программа, написанной в среде LabView. Образцы в процессе измерений помещались в проточ-

ный азотно-гелиевый криостат RTI OptCryo 105, работавший в режиме заполнения гелиевых резервуаров жидким азотом, что позволяло проводить измерения в режиме термостабилизации с точностью порядка 0.01 К в диапазоне 77,4 К - 250 К. Внутри криостата, образец фиксировался на вставке, позволяющей вращать образец вокруг оси, перпендикулярной плоскости вставки, что, совместно с вращением всей вставки вокруг своей оси позволяло проводить юстировку для образцов, плоскость которых не совпадала с плоскостью вставки.

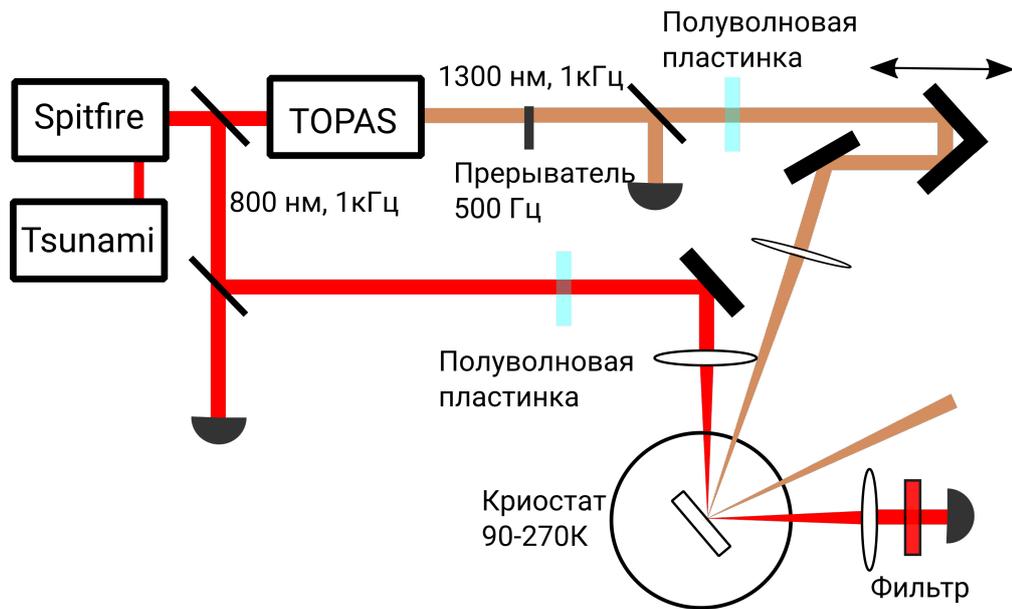


Рис. 3.2: Схема экспериментальной установки по измерению динамики дифференциального отражения кристаллов Bi_2Te_3

§ 3.2. Измерения динамики отклика линейного отражения от объемных образцов Bi_2Te_3

3.2.1. Измерения динамики дифференциального отражения при температуре 90К

На рисунке 3.3 представлена типичная измеренная зависимость сигнала дифференциального отражения на длине волны 800 нм, при накачке в инфракрасной области спектра на длине волны 1,5 мкм, снятая при температуре образца 90 К. В соответствии с литературными данными сигнал дифференциального отражения представляет собой комбинацию высокочастотного осциллирующего вклада, интерпретируемого как вклад коге-

рентно возбуждаемых оптических фононов и экспоненциально затухающего сигнала, соответствующего термализации электронной подсистемы. В соответствии с принятыми механизмами генерации когерентных оптических фононов, лишь фононы в окрестности Γ точки зоны Бриллюэна (нераспространяющиеся возбуждения с нулевым волновым вектором) могут быть непосредственно возбуждены под действием лазерного импульса, таким образом вместо рассмотрения всех деталей дисперсионных зависимостей оптических фононных ветвей достаточно ограничиться их частотами при $k=0$. При этом определения частоты достаточно для однозначной идентификации оптического фонона (при условии отсутствия вырождения). Как можно видеть из вставки к рисунку **3.3** в наших экспериментах присутствуют как минимум две различные фононные моды, что приводит к наличию биений в сигнале дифференциального отражения (рис. **3.3**, вставка).

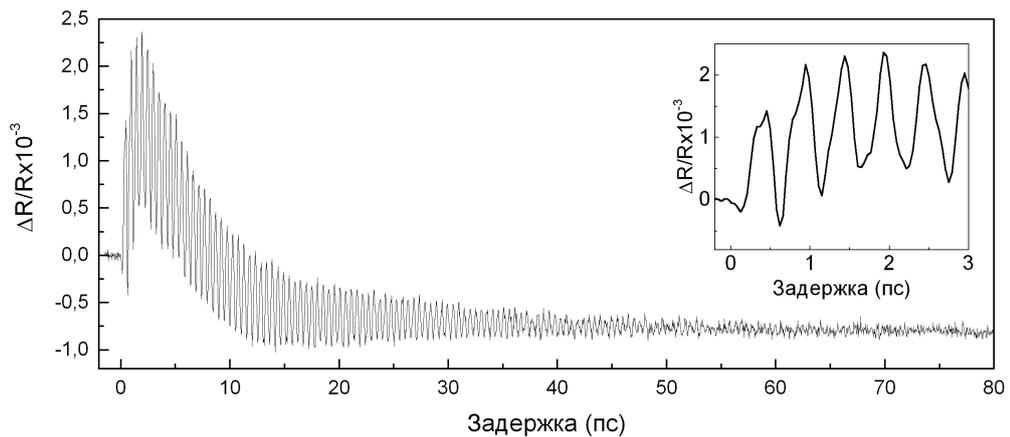


Рис. 3.3: Зависимость сигнала дифференциального отражения от задержки. Вставка - биения между различными фононными модами на начальном этапе эволюции

Фурье-анализ высокочастотной компоненты сигнала. Идентификация колебательных мод оптических фононов

Для идентификации наблюдаемых когерентных оптических фононов был проведен фурье анализ экспериментальных данных, типичные результаты которого представлены на рисунке ???. Два наиболее интенсивных пика на частотах 1.82 и 4,05 ТГц составляют типичную картину, наблюдающуюся многими группами в образцах аналогичного типа. Долгоживущее колебание с частотой 1.82 ТГц в соответствии с данными спектро-

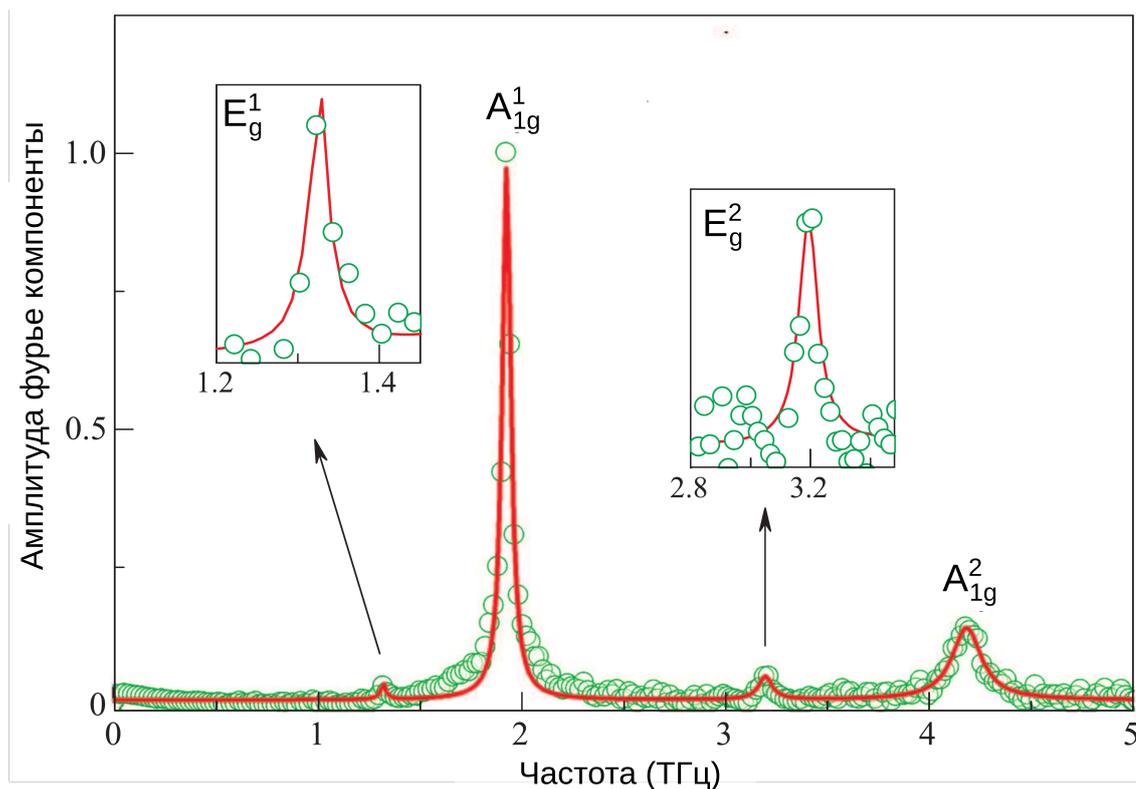


Рис. 3.4: Фурье спектр высокочастотной компоненты сигнала дифференциального отражения. Вставки соответствуют увеличенным особенностям в окрестности частот $E_g^{1,2}$ фононных мод

скопии рамановского рассеяния света моделирования молекулярной динамики [114] интерпретируется как низкочастотная полносимметричная A_{1g}^1 мода колебаний решетки, возбуждение которой принято связывать с механизмом смещения (ДЕСР) [67], в то время как наблюдаемую моду на частоте 4,05 ТГц, интерпретирующуюся в ранних работах как вторая гармоника A_{1g}^1 [?] принято связывать со второй, более высокочастотной полносимметричной модой A_{1g}^2 , обладающей той же симметрией и соответствующей тому же неприводимому представлению группы точечной симметрии кристалла A_{1g} [113] (Направления движения атомов в решетке и вид рамановских тензоров для двух данных мод представлены в таблице ??). Поскольку обе данные моды являются "продольными" по отношению к поверхности кристалла а также отвечают единичному неприводимому представлению группы симметрии их возбуждение ожидается как при накачке попадающей в полосу прозрачности (за счет обратного рамановского процесса) так и при накачке, попадающей в полосу поглощения (за счет механизма смещения (ДЕСР), объясняющего когерентное возбуждение пол-

носимметричных фононных мод [66, 113]). В тоже время в нашем спектре дифференциального отражения наблюдаются две дополнительные моды колебаний, соответствующие, согласно сравнению с данными спектроскопии рамановского рассеяния света [114] и моделирования молекулярной динамики [112] двум "поперечным" модам более низкой симметрии E_g (E_g^1 , E_g^2) на частотах 1,5 ТГц и 2.5 ТГц, соответственно, не наблюдавшимся ранее в аналогичном эксперименте. Возбуждение фононных мод низкой симметрии не описывается механизмом смещения и может быть рассмотрено как следствие механизма внутриимпульсного рамановского рассеяния, применимого для описания прозрачных сред. Согласно нашим данным эллипсометрии ?? длина волны накачки (1300 нм), попадает в диапазон большей прозрачности теллурида висмута, по сравнению с длиной волны 800 нм, использовавшейся для экспериментов по динамике кристаллической решетки теллурида висмута во всех предыдущих работах [111, 112]. Таким образом, можно предположить, что наблюдение низкосимметричных E_g мод в наших экспериментах стало возможным благодаря использованию более длинноволновой накачки, что облегчило их возбуждение. Анализ начальных фаз возбуждений, проведенный по аналогии с таковым в работе [128] позволил также предположить, что механизмы возбуждения A_{1g} и E_g мод различны, а именно, полносимметричные моды возбуждаются по закону $\frac{\Delta R}{R} \propto \cos(\omega_{PH}t)$, поскольку в начальный момент возбуждения происходит поглощение энергии лазерного импульса свободными электронами с последующим изменением локальной экранировки, что приводит к модификации атомного потенциала и возбуждению когерентных фононов в то время как для мод, возбуждаемых по прямому рамановскому механизму в начальный момент происходит смещение атомов их равновесного положения и, соответственно, зависимость их вклада в дифференциальное отражение описывается законом $\frac{\Delta R}{R} \propto \sin(\omega_{PH}t)$. Результаты подгонки начальных фаз фононных колебаний для наших результатов представлены на рис. ?. Следует также отметить, что значительную роль в возможности наблюдения низкосимметричных E_g фононных мод, вероятно, сыграла низкая температура образца (90К), за счет увеличения времени жизни фононных колебаний. В то же время как будет показано в дальнейшем низкая температура не является единственной причиной наблюдения низкосимметричных фононных мод, поскольку в наших экспериментальных

условиях они наблюдались и при повышении температуры как минимум до 150К. (См. также раздел).

Исследования электронной компоненты релаксации

Анализ электронной компоненты релаксации в наших экспериментах затруднен тем, что он скрыт за высокодобротными решеточными колебаниями. Для выделения аperiодического вклада в сигнал дифференциального отражения использовался подход состоящий из последовательного применения Фурье фильтрации и сглаживания методом усреднения по 20 соседним точкам. Полученная электронная компонента релаксации сигнала дифференциального отражения в кристаллах теллурида висмута имеет вид, представленный на рисунке 3.5.

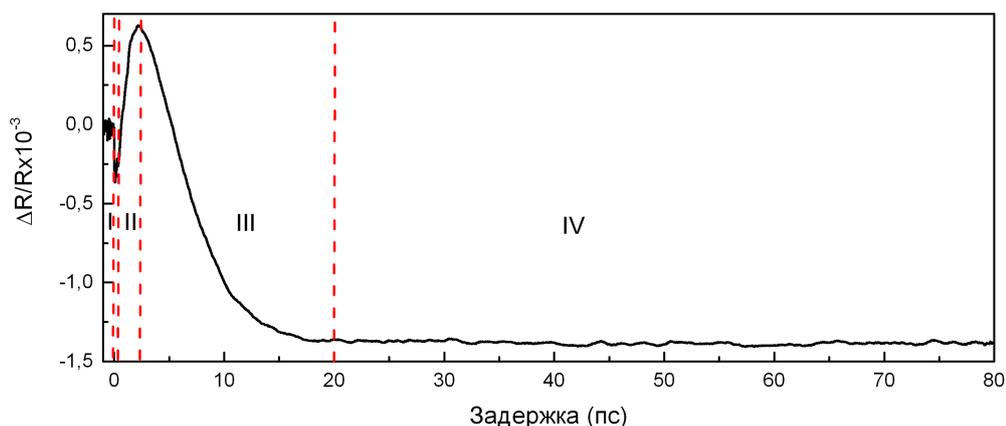


Рис. 3.5: Зависимость электронной компоненты релаксации сигнала дифференциального отражения от задержки, полученная при температуре термостата 120К (Температура выбрана из соображений наглядности)

Можно видеть, что данная зависимость имеет несколько характерных времен, схематично отмеченные на рисунке 3.5 римскими цифрами I, II, III и IV. На первом этапе (диапазон I) сразу после прихода импульса накачки происходит быстрое возбуждение горячих носителей заряда из валентной объемной зоны в объемную зону проводимости с их дальнейшей термализацией и формировании равновесного фермиевского распределения с некоторой электронной температурой T_e за счет неупругого электрон-электронного рассеяния. Суммарно эти два процесса занимают время от сотен фемтосекунд до 1 пикосекунды и не проявляются четко в наших результатах, несмотря на достаточную разрешающую способность

установки по времени (за счет того, что маскируются возбуждением когерентных оптических фононов на начальном этапе эволюции). Тем не менее данный механизм является универсальным для любых материалов возбуждаемых излучением с энергией фотона превосходящей ширину запрещенной зоны, а также хорошо описанным в поликристаллических пленках теллурида висмута, в которых когерентного возбуждения оптических фононов не наблюдается [129]. На втором этапе происходит уменьшение дифференциального вклада в значение коэффициента отражения, которое, согласно литературным данным [56, 112, 129] связано с проявлением амбиполярной диффузии носителей заряда вглубь образца. На третьем этапе, происходит обратное увеличение сигнала дифференциального отражения за счет электрон-фононного взаимодействия приводящего к остыванию электронного газа за счет излучения некогерентных фононов и, соответственно, нагрев самой кристаллической решетки. окончание этого процесса в районе задержки 20 пс означает достижение термодинамического равновесия между решеточной и электронной подсистемами. Наконец, на последнем, пятом этапе происходит охлаждения образца целиком за счет отдачи тепла в окружающую среду. Таким образом суммарный вклад релаксацию сигнала дифференциального отражения можно представить в виде следующей зависимости:

$$\Delta R(t) = (R_{el}(t) + R_l(t))\theta(t) \quad (3.1)$$

, где R_{el} и R_l вклады электронной и решеточной подсистемы, соответственно, $\theta(t)$ - функция Хевисайда. Явный вид указанных вкладов определяется выражениями:

$$\begin{aligned} R_{el}(t) &= A_{el}^1 e^{-t/\tau_1} + A_{el}^2 e^{-t/\tau_2} \\ R_l(t) &= A_l(1 - e^{-t/\tau_l}) \end{aligned}$$

Для учета конечной ширины импульсов накачки зондирования, необходимо провести свертку указанных выражений с кросс корреляционной функцией импульсов накачки и зондирования $\Delta R^*(t) = \Delta R(t) \otimes G(t)$, представляющей собой в общем случае гауссову функцию с шириной $T = \sqrt{T_1^2 + T_2^2}$, где T_1 и T_2 - длительности импульсов накачки и зондирования. Явный вид зависимостей использовавшихся для подгонки экспериментальных кривых

описывается выражением:

$$\begin{aligned} \Delta R^*(t) = & A_{el}^1 \left(1 - F\left(\frac{T^2 - 2\tau_1 t}{2\tau_1 T}\right)\right) e^{\frac{T^2 - 4\tau_1 t}{4\tau_1^2}} + A_{el}^2 \left(1 - F\left(\frac{T^2 - 2\tau_2 t}{2\tau_2 T}\right)\right) e^{\frac{T^2 - 4\tau_2 t}{4\tau_2^2}} + \\ & + A_l \left(1 + F\left(\frac{t}{T}\right) - \left(1 - F\left(\frac{T^2 - 2\tau_l t}{2\tau_l T}\right)\right) e^{\frac{T^2 - 4\tau_l t}{4\tau_l^2}}\right) \end{aligned}$$

где T - ширина кросскорреляционной функции импульсов накачки и зондирования, $F(x) = \int_{-\infty}^x e^{-y^2} dy$ - функция ошибок. Зависимости характерных параметров электронной и решеточной динамик оптического отклика кристаллов Bi_2Te_3 , от управляющих параметров, таких как температура образца и мощность излучения представлены в следующих двух разделах диссертации.

3.2.2. Температурные зависимости дифференциального отражения кристаллов Bi_2Te_3

Как было упомянуто в разделах §и §динамика дифференциально отражения кристаллов Bi_2Te_3 представляет собой сложную зависимость включающую немонотонный аперидический вклад, обусловленный динамикой возбужденных носителей заряда а также высокочастотный вклад, связанные с когерентным возбуждением оптических фононов центра зоны Бриллюэна. Для более глубокого анализа кинетики дифференциального отражения а также подтверждения сделанных ранее предположений о природе различных вкладов полезно провести измерения кинетик дифференциального отражения при различных значениях управляющих параметров, в числе которых, в данном случае, вступают температура термостата, мощность падающего излучения и длина волны накачки. В данном разделе исследовалась зависимость электронной и решеточной динамики топологического изолятора Bi_2Te_3 от температуры термостата.

Зависимость релаксации электронной подсистемы от температуры

На рисунке **3.6** представлена серия измеренных кинетик дифференциального отражения при различных температурах термостата. Данные экспериментальные кривые были обработаны с помощью метода изложенного в §для выделения электронного вклада в динамику сигнала диффе-

ренциального отражения. результаты представлены на рисунке 3.7. Можно видеть, что зависимость практически не меняется качественно, однако при увеличении температуры монотонно сдвигается в область положительных значений дифференциального отражения.

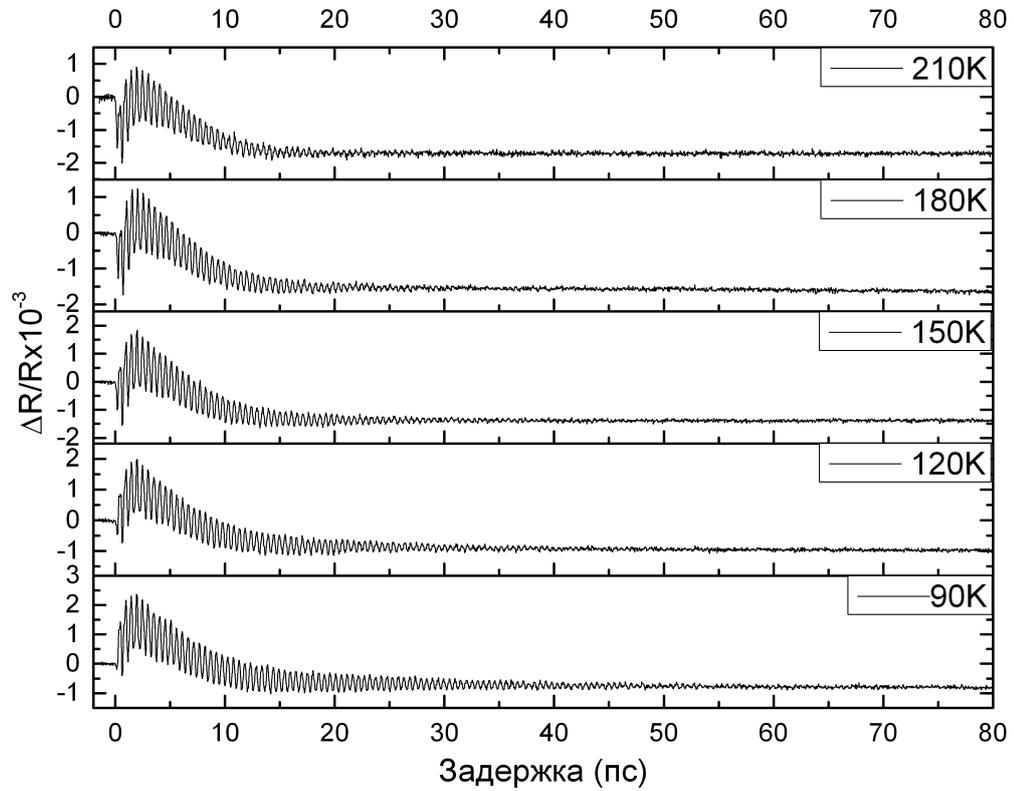


Рис. 3.6: Зависимости сигнала дифференциального отражения от температуры для различных температур термостата в диапазоне 90-210К

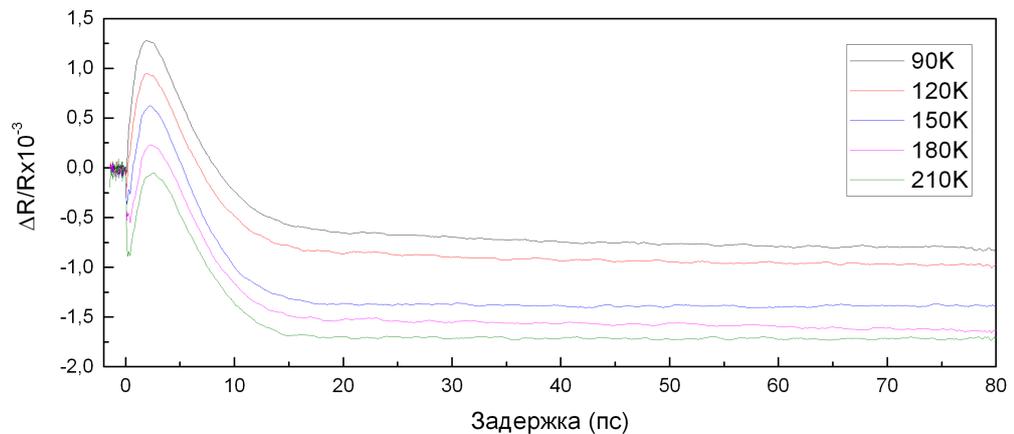


Рис. 3.7: Зависимости электронного вклада в сигнал дифференциального отражения от температуры для различных температур термостата в диапазоне 90-210К

Определяющим вкладом в сигнал дифференциального отражения в данных временах является вклад, связанный с нагревом кристаллической решетки. Изменение комплексного показателя преломления в таком случае описываются выражением - $\Delta n(t) = \frac{dn}{dT} T_l(t)$ и в первом приближении линейно по температуре решетки. Таким образом различие конечных значений дифференциального отражения полученные для различных начальных температур решетки, можно связать с различными значениями разности конечной и начальной температур решетки либо с зависимостью величины $\frac{dn}{dT}$ - так называемого термооптического коэффициента от температуры. Согласно принятой в литературе феноменологической модели описания результатов экспериментов-накачка-зондирования для металлов и узкозонных полупроводников, возбуждаемых выше дна зоны проводимости динамика температуры электронного газа и кристаллической решетки (без учета теплопроводности) дается решением системы уравнений:

$$\begin{cases} C_e dT_e/dt = -G_{el}(T_e - T_l) + P(t) \\ C_l dT_l/dt = -G_{el}(T_l - T_e) \end{cases} \quad (3.2)$$

, где $C_e(C_l)$ - теплоемкости электронной (решеточной) подсистемы G_{el} феноменологическая константа электрон-фононного взаимодействия, $P(t)$ - функция, описывающая начальный нагрев электронной подсистемы лазерным импульсом. Данная система является упрощенной так как не учитывает возможное различие констант электрон-фононного взаимодействия для электронов и дырок, однако может быть использована для качественного описания протекающих процессов. В соответствии с описанной моделью, изменение температуры термостата означает изменение начальных значений электронной и решеточной температур на фиксированную величину, что дает фиксированный сдвиг кривых зависимости температуры кристаллической решетки на фиксированное значение, равное начальной температуре, без изменения формы кривых (в следствие линейности системы уравнений). Для начального возбуждения, описываемого гауссовой функцией с длительностью, равной длительности импульса τ ($P(t) = Ae^{-\frac{t^2}{\tau^2}}$) аналитическое решение системы уравнений 1.15 описывается функцией вида:

$$\Delta T_l(t) = \frac{\sqrt{\pi} A C_e \tau}{2(C_e + C_l)} \left(F\left(\frac{t}{\tau}\right) - e^{-\xi t + \xi^2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\xi - \frac{t}{\tau}}^{\xi} e^{-y^2} dy \right) \quad (3.3)$$

, где $\xi = \frac{C_e + C_l}{2C_e C_l} G_{el} \tau$, аналогичной по форме выражению, использовавшемуся для подгонки экспериментальных зависимостей ???. Данное аналитическое решение получено в приближении линейности уравнений двухтемпературной модели, то есть независимости входящих в нее констант от температур. Данное приближение является оправданным в благородных металлах при комнатной температуре, в 2-3 раза выше температуры Дебая θ_D , кроме того, как показано в [130] при температурах превышающих $0.48\theta_D$ константа электрон-фонного взаимодействия может быть с хорошей точностью аппроксимирована простым выражением, слабо зависящим от температуры. Таким образом, единственным зависящим от температуры параметром остается электронная теплоемкость описываемая линейным по температуре выражением γT_e , однако в силу малости этой величины по сравнению с решеточной теплоемкостью, данная зависимость дает вклад в изменение формы кривой лишь на начальных этапах эволюции. В исследуемом материале согласно литературным данным [131] значения температуры Дебая составляет величину порядка 169К, таким образом при анализе температурных зависимостей электронной релаксации в рамках двухтемпературной модели необходимо использовать явные выражения для теплоемкостей, что может обеспечивать наблюдаемый сдвиг.

В силу того, что теплоемкость кристаллической решетки обычно существенно превышает теплоемкость электронного газа (на один - два порядка), изменение температуры решетки, индуцированное импульсом накачки мало по сравнению с начальной температурой. Значение коэффициента отражения, в таком случае, можно разложить в ряд по степеням изменения температуры, в окрестности точки начальной температуры оставив лишь первый, линейный член в разложении:

$$R(T) \approx R(T_0) + \left. \frac{\partial R}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T_0} \Delta T(t) \quad (3.4)$$

, где $R(n)$ - соответствующая формула Френеля. Таким образом, измеряемый в эксперименте дифференциальный вклад зависит от начальной температуры кристаллической решетки следующим образом:

$$\frac{\Delta R}{R}(T_0) = \frac{1}{R(T_0)} \left. \frac{\partial R}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T_0} \Delta T(t) \propto \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_{T_0} \quad (3.5)$$

В то же время, зависимость термо-оптических коэффициентов для полупроводников в области низких температур является известным фактом. В

частности, для кремния и германия [132] в описываемом диапазоне температур $\frac{\partial n}{\partial T}(T)$ изменяется почти в два раза. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по исследованию термооптического коэффициента теллурида висмута, также как и любого близкого соединения, однако предполагается, что именно эта зависимость приводит к наблюдаемому изменению сигнала дифференциального отражения на длинных временах задержки. Непосредственных измерений термо-оптических свойств теллурида висмута в рамках данной диссертационной работы не проводилось, поскольку данные измерения требуют отдельных прецизионных измерений и типичные значения $\frac{\partial n}{\partial T}(T)$ составляют величины порядка 10^{-5} - 10^{-6}K^{-1} . Более нетривиальным фактом является сильная зависимость сигнала дифференциального отражения от температуры на начальном этапе релаксации, когда кристаллическая решетка остается холодной. В то же время данный эффект нельзя аналогичным образом связать с охлаждением электронного газа, поскольку, как упоминалось выше в следствие его низкой теплоемкости, характерные температуры, которых достигает электронный газ в процессе нагрева лазерным импульсом существенно превосходят изменения температуры решетки и могут достигать значений в тысячи кельвин. В таком случае дополнительная аддитивная добавка к температуре с характерной величиной в десятки кельвин вряд ли может привести к существенной модификации вклада динамики электронного газа в дифференциальное отражение. Для качественного объяснения наблюдаемых процессов использовалось численное решение двухтемпературной модели 3.2 с учетом явных зависимостей материальных параметров от температур. Выражение для теплоемкости кристаллической решетки получалось с помощью линейной интерполяции экспериментальных данных [104] (для значений температур превышающих диапазон интерполяции теплоемкость задавалась константой $108,06 \text{ Дж/моль}\cdot\text{отК}$, соответствующей пределу Дюлонга-Пти), в то время как электронная теплоемкость была принята равной $C_e = 0.026T \text{ Дж/моль}\cdot\text{отК}$, согласно тем же экспериментальным данным. Константа электрон-фонного взаимодействия была принята не зависящей от температуре, что, как упоминалось ранее, является оправданным предположением в данном диапазоне температур и выступала как подгоночный параметр в модели. Для получения итоговых кривых результаты электронной динамики суммировались с кривой, описывающей динамику ре-

шетки, домноженной на феноменологический параметр, описывающий относительный вклад решетки в сигнал дифференциального отражения и с феноменологической независимой от температуры экспоненциальной кривой, описывающей возбуждение и диффузию носителей заряда.

Зависимость релаксации решеточной подсистемы от температуры

На рисунке 3.6 представлена серия измеренных кинетик дифференциального отражения при различных температурах термостата. Помимо изменений в электронной динамике, описанной в предыдущем разделе, наблюдается изменение времени жизни когерентных оптических фононов. Для данных кинетик было проведено быстрое преобразование фурье, результаты которого представлены на рисунке 3.8, а также рассчитаны зависимости положения пиков и константы затухания наиболее интенсивных полносимметричных оптических фононов A_{1g}^1 и A_{1g}^2 , представленные на рисунках 3.9.

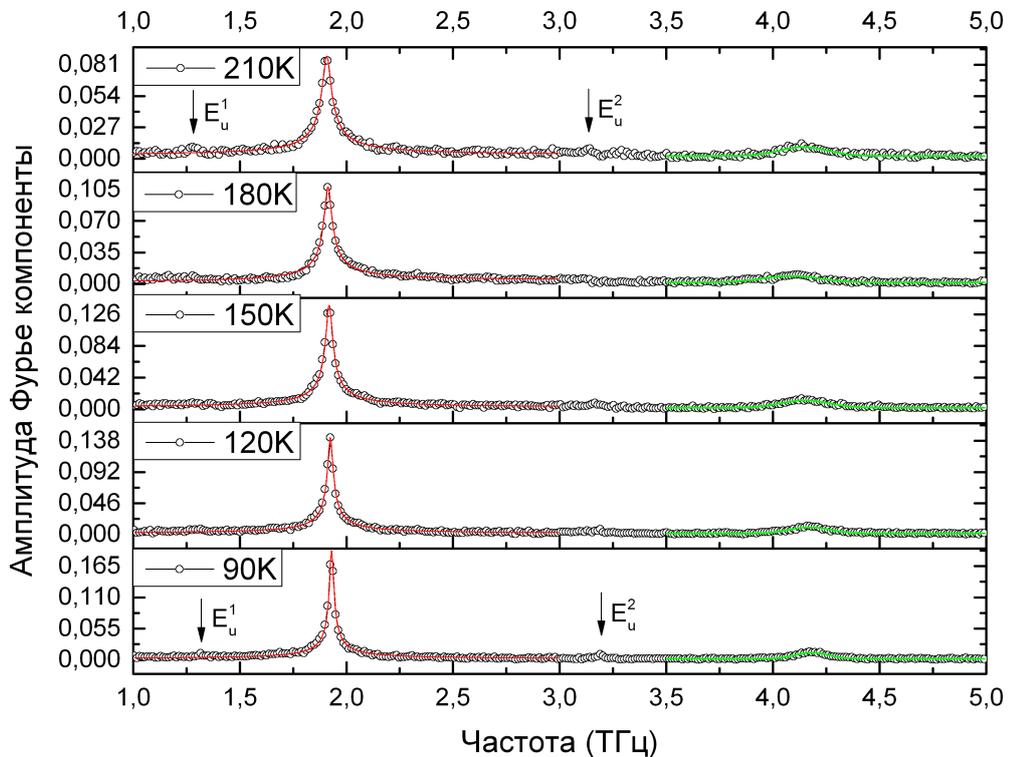


Рис. 3.8: Фурье-спектры высокочастотной компоненты динамики дифференциального отражения при различных температурах в диапазоне 90-210К

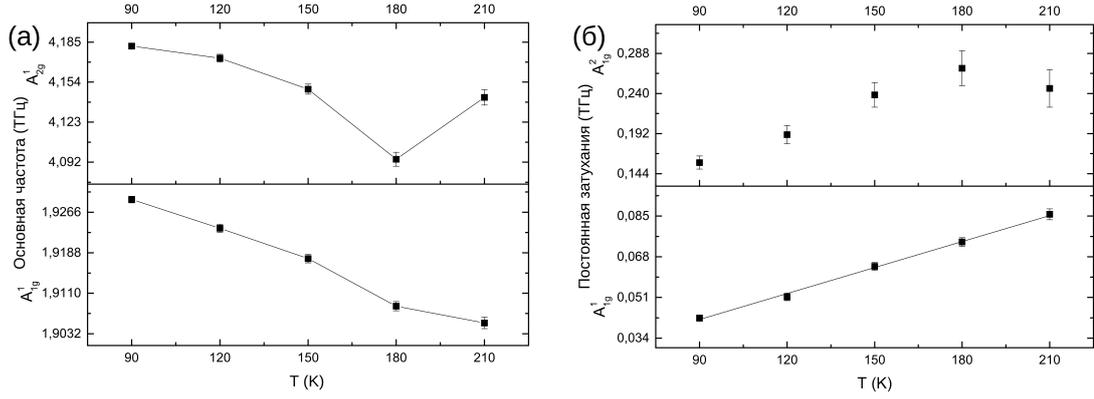


Рис. 3.9: (а) Зависимости фоновых частот для $A_{1g}^{1,2}$ полностью симметричных мод от температуры термостата (б) Зависимости констант затухания для $A_{1g}^{1,2}$ полностью симметричных мод от температуры термостата

Можно видеть, что для обеих фоновых мод, константы затухания увеличиваются с температурой, а положения центра пика смещаются в длинноволновую область, что согласуется с классическим поведением гармонического осциллятора с затуханием. Изменения констант затухания с температурой имеет температурную зависимость близкую к линейной. Согласно литературным данным существуют два различных механизма для наблюдаемых изменений - влияние электрон-фононного взаимодействия и ангармонизм кристаллической решетки, вызванный возможностью распада когерентного оптического фонона центра зоны Бриллюэна на пару акустических фононов противоположными значениями импульса $\hbar\omega_{opt}(0) = \hbar\omega_{ac}(\vec{k}) + \hbar\omega_{ac}(-\vec{k})$. В соответствии с золотым правилом Ферми, вероятность процесса распада пропорциональна плотности конечных фоновых состояний, задающейся распределением Бозе-Эйнштейна, таким образом:

$$\Gamma \propto (1 + 2n(\hbar\omega/2)) \approx (1 + \frac{2}{\hbar\omega}T) \quad (3.6)$$

3.2.3. Зависимости дифференциального отражения от мощности падающего излучения

В данном разделе исследовалась зависимость динамики дифференциального отражения образцов Bi_2Te_3 от мощности излучения накачки. Образец размещался в криостате и его температура поддерживалась равной 90К. Тем самым исключалось влияние начальной температуры решетки

ки и электронной подсистемы, описанное в предыдущем разделе. Зависимости сигналов дифференциального отражения от задержки, полученные при различных мощностях накачки представлены рисунке **3.10**. Можно наблюдать качественное изменение формы электронного вклада в сигнал дифференциального отражения с увеличением мощности, и, в тоже время похожее уменьшение времени жизни оптических фононов. Исходя из

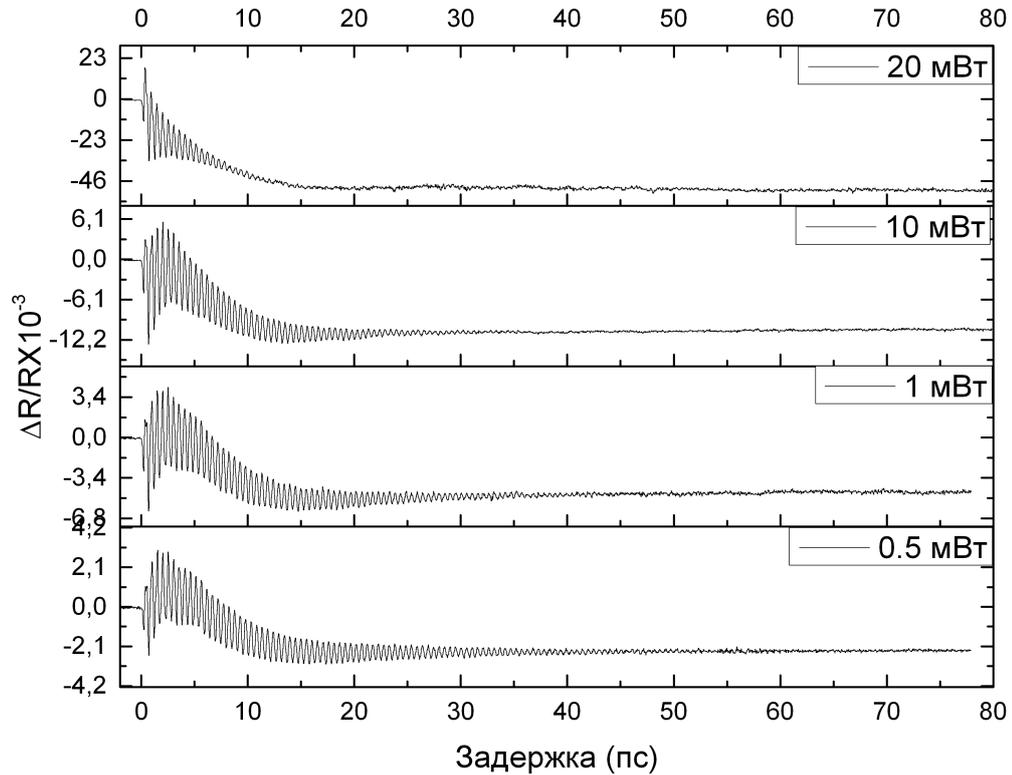


Рис. 3.10: Зависимости сигнала дифференциального отражения от задержки, измеренные при температуре 90К для различной мощности излучения накачки

представленных на рисунке **3.10** зависимостей был сделано заключение, что основное влияние на времена затухания когерентных оптических фононов определяет изменение температуры решетки в процессе эксперимента, что увеличивает сечение распада фононных колебаний по модели ангармонизма кристаллической решетки, в то время как зависимость формы электронного отклика определяется нелинейным взаимодействием вышеизложенных различных механизмов релаксации.

§ 3.3. Выводы по третьей главе

В данной главе была исследована динамика линейного коэффициента отражения кристаллов топологического изолятора Bi_2Te_3 , выращенных методом Бриджмена. Измерения проводились посредством возмущения физических свойств образца коротким импульсом накачки на длине волны 1300 нм, отстоящей от резонанса поглощения теллурида висмута и измерением коэффициента отражения на длине волны зондирующего луча ($\lambda = 800$ нм), задержанного по времени относительно импульса накачки.

Было обнаружено, что динамика коэффициента отражения теллурида висмута определяется одновременным действием четырех различных физических процессов, в число которых входит охлаждение газа горячих носителей заряда, нагрев кристаллической решетки, дающий вклад в коэффициент отражения, пропорциональный значению термо-оптического коэффициента $\frac{\partial n}{\partial T}$, амбиполярная диффузия носителей заряда, определяющая релаксацию возбужденной избыточной плотности заряда и когерентное возбуждение рамановски-активных фононных мод. При температуре ниже 210 К достоверно наблюдались все 4 разрешенные по симметрии рамановски-активные моды ($A_{1g}^{1,2}$, $E_g^{1,2}$) без использования анизотропного детектирования. Эффективность возбуждения и детектирования поперечных фононных мод низкой симметрии $E_g^{1,2}$ в данных экспериментах связывалась с использованием низких температур и накачки в ближней инфракрасной области спектра, увеличивающее эффективность возбуждения оптических фононов в рамках внутриимпульсного рамановского механизма (ISRS), описывающего возбуждение мод низкой симметрии в полуметаллах.

ГЛАВА 4

Изучение динамики отклика второй оптической гармоника от пленок Vi_2Te_3

В данном разделе генерация второй оптической гармоника была использована для изучения оптического отклика поверхности топологического изолятора на коротких временах. Мотивацией к использованию схемы накачка-зондирование с генерацией второй гармоника послужила поверхностная и симметричная чувствительность процесса ГВГ. Вследствие этого можно было ожидать, что подобно линейной схеме накачка зондирование - данный подход позволит изучить электронную и решеточную динамику топологического изолятора, но при это с селективным зондированием в области локализации топологически защищенных поверхностных состояний в топологическом изоляторе. Также, в следствие, того что процесс генерации второй гармоника описывается тензором более высокого ранга, можно было ожидать наблюдения других фононных мод. запрещенных, согласно рамановскому механизму детектирования в линейном отклике, но разрешенных в отклике второго порядка. Подобные наблюдения открывают новые возможности по когерентному контролю в электрон-фононной подсистеме и позволяют, потенциально изучать электронные свойства поверхностных состояний топологического изолятора.

§ 4.1. Исследуемые образцы

В качестве основы для изготовления образцов, использовавшихся в данном разделе послужили монокристаллы Vi_2Te_3 , использовавшиеся в предыдущем разделе. От поверхности кристаллов Vi_2Te_3 микромеханического отщепления была получена серия образцов тонких пленок Vi_2Te_3 на подложках и стекла и кремния (001) с термически выращенным слоем SiO_2 толщиной 300 нм. Для улучшения адгезии к подложке, все подложки были предварительно очищены в ультразвуковой ванне в растворе изопропилового спирта в течении 15 минут, с последующим смыванием спиртасшеу

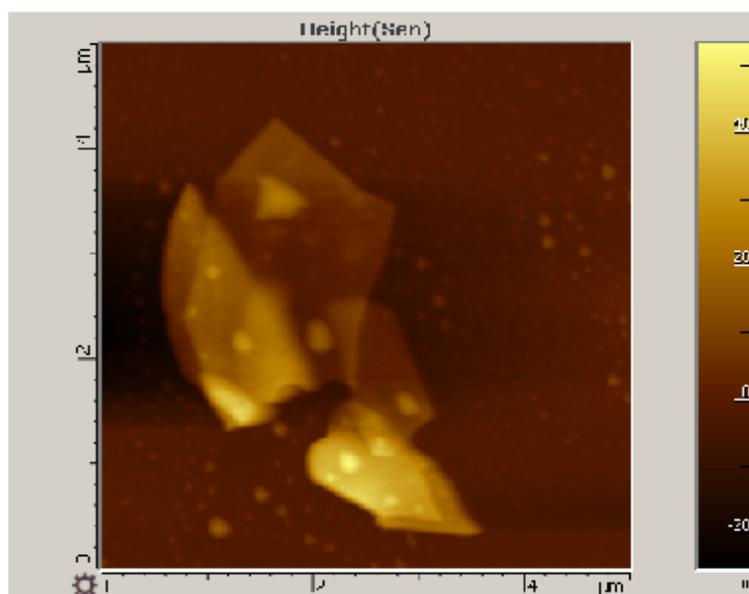


Рис. 4.1: АСМ изображение тонкой пленки Bi_2Te_3 , полученной методом микромеханического отщепления

деионизованной водой и мушкой потоком чистого молекулярного азота. Данная работа была проведена автором при содействии сотрудников Национальной физической лаборатории (NPL), Лондон, Великобритания. После изготовления образцов были проведены исследования по определению диапазона толщин и размеров полученных пленок. Было обнаружено, что средняя толщина пленок составляет 40-50 нм, что соответствует 40-50 периодам кристаллической решетки теллурида висмута, а характерные латеральные размеры колеблются от нескольких микрометров, до нескольких сотен микрометров. На рис. ?? представлено изображение самой тонкой из найденных пленок, полученной с помощью сканирующего атомно-силового микроскопа. Толщина данной пленки в самом тонком месте составляет величину порядка 10 нм. Однако данной толщины недостаточно для проявления размерных эффектов связанных с туннелированием между противоположными поверхностными состояниями [133], а ее малые размеры затрудняют проведение оптических измерений, так что в дальнейших исследованиях использовались большие как по размерам так и по толщине пленки. На поверхность ряда образцов (как кристаллов, так и отщепленных пленок) методом низкоэнергетичного магнетронного напыления была напылена структура $\text{Al}_2\text{O}_x(1 \text{ нм})/\text{Co}(1-2 \text{ нм})/\text{Au}(1 \text{ нм})$ для исследований нелинейного магнитооптического отклика структур топологический изоля-

тор/ферромагнитный металл. Необходимость в наличии промежуточного слоя Al_2O_x была обусловлена требованием сохранения интерфейса топологически тривиальный/нетривиальный диэлектрик, что гарантировало сохранение поверхностных состояний. Напыление многослойной структуры на поверхность кристаллов Bi_2Te_3 осуществлялось в НПЦ по материаловедению, Минск, Беларусь, под руководством А.И. Стогния.

4.1.1. Установка для измерения динамики генерации ВГ

Схема экспериментальной установки для измерения динамики генерации ВГ приведена на рисунке ???. В качестве излучения накачки использовалось излучение регенеративного усилителя Coherent RegA 9050, выдававшего последовательность импульсов длительностью порядка 70 фс и частотой порядка 200 кГц и средней мощностью 0-4 мВт. В качестве зондирующего луча использовалось излучение оптического параметрического генератора Coherent ОРА, с длиной волны 1300 нм и средней мощностью 0-1 мВт. Оба луча после внесения временной задержки при помощи автоматизированной механической линии задержки были пространственно сведены вместе, после чего подавались на вход микроскопной оптической системе со съёмными объективами, собранной на базе микроскопа Olympus. Конструкция установки позволяла использовать для фокусировки на образец объективы с различным увеличением и числовой апертурой, и проводить измерения как в геометрии на отражение, так и в геометрии на пропускание. Пространственное совпадение для лучей накачки и зондирования контролировалось при помощи камеры. Отраженное от образца излучение (или прошедшее сквозь образец) после спектральной селекции посредством полосового фильтра детектировалось при помощи спектрометра Andor, снабженного высокочувствительной ПЗС камерой с охлаждением до -35°C , для минимизации шумов. Конструкция спектрометра позволяла одновременно измерять спектр в координатах (λ, k) , и видеть как вторую так и третью оптическую гармонику от зондирующего излучения, а также четырехволновое смешение $\omega_{\text{FWM}} = 2\omega_{\text{Pump}} - \omega_{\text{Probe}}$ при совпадении импульсов накачки и зондирующего луча во времени. Возникновение данного нелинейного эффекта в эксперименте использовалось для точного определения момента совпадения импульсов. Для проведения измерений в геометрии на пропускание для фокусировки излучения накачки и зон-

дирования использовался зеркальный 40X объектив-рефлектор Thorlab с числовой апертурой 0,51, в то время как для сбора прошедшего излучения использовался иммерсионный масляный 100X объектив Olympus с числовой апертурой 1,25. Необходимо отметить, что в данном случае, равно как и в измерениях в геометрии на отражение с использованием 40X объектива Thorlabs ширина пучка составляла порядка 100-200 мкм, что составляло малую долю входной апертуры объектива (5.1 мм), и соответственно обеспечивало "мягкую" фокусировку на образец. Исходя из параметров объектива, ширины пучка и длины волны излучения, диаметр перетяжки оценивается в величину порядка 40 мкм. Также необходимо отметить, что в силу особенностей экспериментальной установки в данной схеме возможны измерения только плоских образцов, что ограничивало измерения группой образцов, полученных с помощью микромеханического отщепления. Все измерения проводились при комнатной температуре.

4.1.2. Исследования электронной компоненты релаксации

Анализ временных зависимостей интенсивности второй оптической гармоники отраженной от поверхности пленок топологического изолятора Bi_2Te_3 проводился по аналогии с анализом линейного дифференциального отклика.

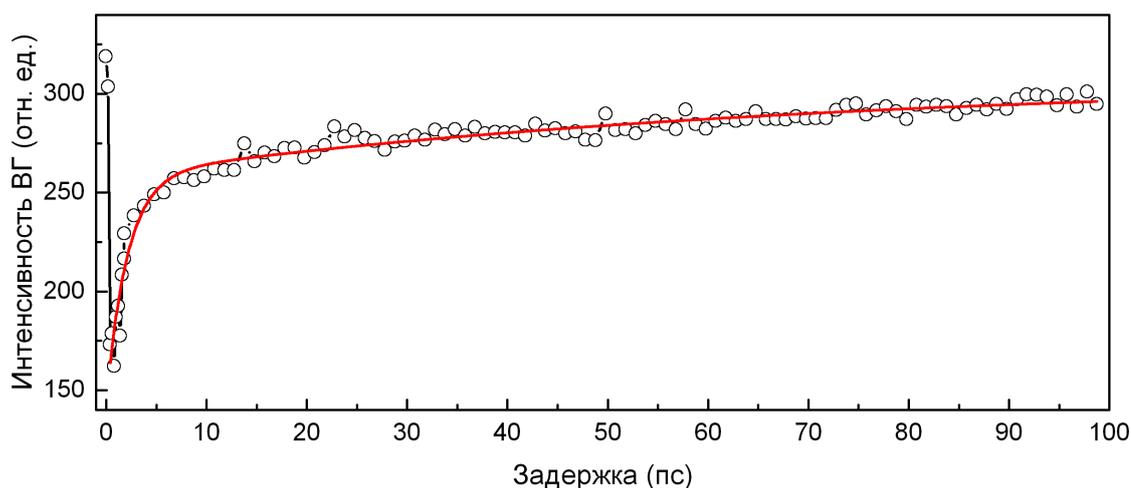


Рис. 4.2: Кинетика сигнала отраженной ВГ от поверхности топологического изолятора Bi_2Te_3

На рис. ?? представлена динамика отклика ВГ на масштабах до 100 пс и ее подгонка биэкспоненциальной затухающей зависимостью. Поведение

сигнала ВГ в зависимости от задержки значительно проще зависимостей дифференциального отражения и представляет собой знакопостоянный затухающий вклад, с несколькими характерными временами затухания. Полученные из подгонки константы релаксации составили $\tau_1 = 2.0 \pm 0.2$ пс и $\tau_1 = 68 \pm 23$. Короткое время релаксации согласно литературным данным [107], может соответствовать как характерным временам релаксации горячих носителей в поверхностных состояниях, так и в объемных зонах. Наиболее вероятный источник релаксации на длинных временах - динамика приповерхностного слоя, обедненного носителями заряда, возникающего за счет приповерхностного изгиба зон в полупроводниках. В результате наличия изгиба зон в приповерхностном слое полупроводников возникает встроенное нормальное к поверхности электрическое поле, дающее существенный вклад в генерацию как изотропной так и анизотропной ВГ от поверхности. Наличие такого механизма генерации ВГ наблюдалось во многих полупроводниках, включая кристаллический кремний [40] и топологический изолятор Bi_2Se_3 [29]. После того, как импульс накачки возбуждает значительное число носителей в объемных зонах вблизи поверхности, дополнительные свободные заряды частично экранируют встроенное электрическое поле, что дает отрицательный вклад в сигнал второй оптической гармоники. Время релаксации данной дополнительной экранировки в литературе обычно связывается с временем рекомбинации электронов и дырок в объемных зонах, которое ожидается превосходит время внутризонного охлаждения за счет испускания некогерентных оптических фононов возбужденных горячих носителей в зоне проводимости. В частности, для топологического изолятора Bi_2Te_3 данное время было измерено в работе [21] и составило 21 пс, что по порядку величины согласуется с полученными результатами. На начальном этапе после оптического возбуждения, как было показано в работе [59] наблюдается быстрый отрицательный вклад в дифференциальный сигнал ВГ, с насыщением, на временах порядка десятков сотен фемтосекунд, соответствующий характерному времени разделения зарядов в приповерхностном слое полупроводника интерфейсным электрическим полем. В тоже время, на коротких временах, отраженная вторая гармоника в Bi_2Te_3 не демонстрирует подобного поведения, как можно видеть из красной кривой на рисунке ???. В то же время наши измерения сигнала ВГ в пленках теллурида висмута, измеренной в геометрии на про-

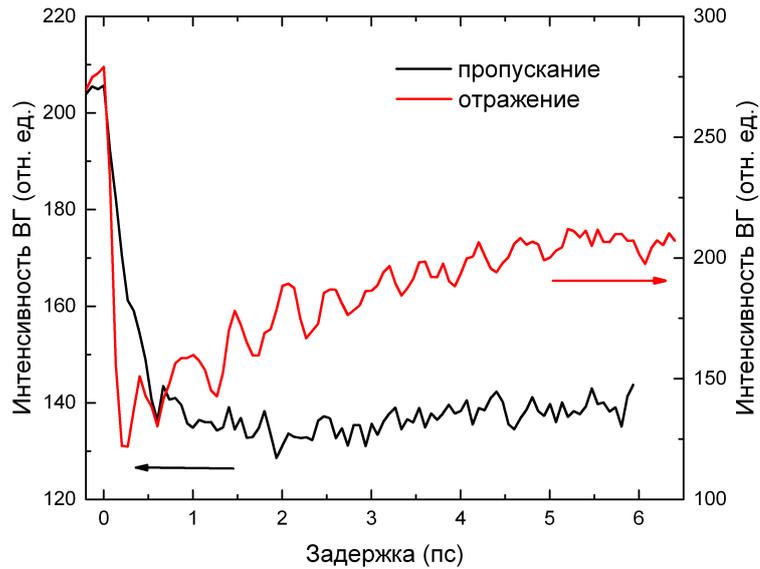


Рис. 4.3: Кинетики сигнала оптической ВГ от пленок Bi_2Te_3 в геометриях на прохождение и на отражение

пускание (черная кривая на рис. ??) демонстрируют похожее поведение в области малых задержек, с насыщением в районе 1,5 пс, что может быть интерпретировано как результат дополнительного транспортного вклада в динамику, связанного с диффузией носителей заряда поперек пленки [112].

4.1.3. Фурье-анализ высокочастотной компоненты сигнала. Идентификация колебательных мод оптических фононов

Для анализа решеточной динамики, наблюдаемой в нелинейно-оптическом отклике топологического изолятора Bi_2Te_3 был применен подход, аналогичный использованному в главе 3 при анализе динамики линейного дифференциального отклика топологического изолятора. Для этого из динамики, аналогичной изображенной на рисунке ?? исключался вклад электронов, после чего проводился фурье-анализ оставшейся периодической зависимости с помощью быстрого преобразования Фурье. В силу ограниченности экспериментальной установки к вращениям образца вокруг $с$ -оси, все измерения проводились при одинаково поляризованном излучении ВГ- перпендикулярно плоскости падения, что, как было проверено независимо с помощью измерения анизотропии синхронным вращением поляризаций зондирующего излучения и ВГ, соответствовало направлению электрического поля перпендикулярно поворотной оси второго порядка C_2

кристаллической решетки теллурида висмута, или, что тоже самое, параллельно плоскости симметрии σ_v для поверхностной пирамидальной группы симметрии C_{3v} ($3m$), что соответствует максимуму сигналу отраженной оптической второй гармоники, в соответствии с феноменологической теорией. Таким образом, возможные ненулевые компоненты гармоники, дающие вклад в стационарный сигнал ВГ (ось $ox \parallel \sigma_v$, $oz \perp$ нормали к поверхности):

$$\chi_{xxx} = -\chi_{xyy} = -\chi_{yyx} = -\chi_{yxy}, \chi_{xzx} = \chi_{zyz}, \chi_{xzz} = \chi_{yzy}, \chi_{zxx} = \chi_{zyy}, \chi_{zzz} \quad (4.1)$$

В соответствии с перечисленным набором компонент квадратичной восприимчивости в фиксированном азимутальном положении можно ожидать наличие сигнала ВГ в ps и ss комбинациях поляризаций зондирующего луча и второй оптической гармоники и отсутствия сигнала в pp и sp геометриях, что и наблюдалось в эксперименте. В дальнейшем все кинетики сигнала ВГ измерялись для первых двух комбинаций поляризаций. На рисунке

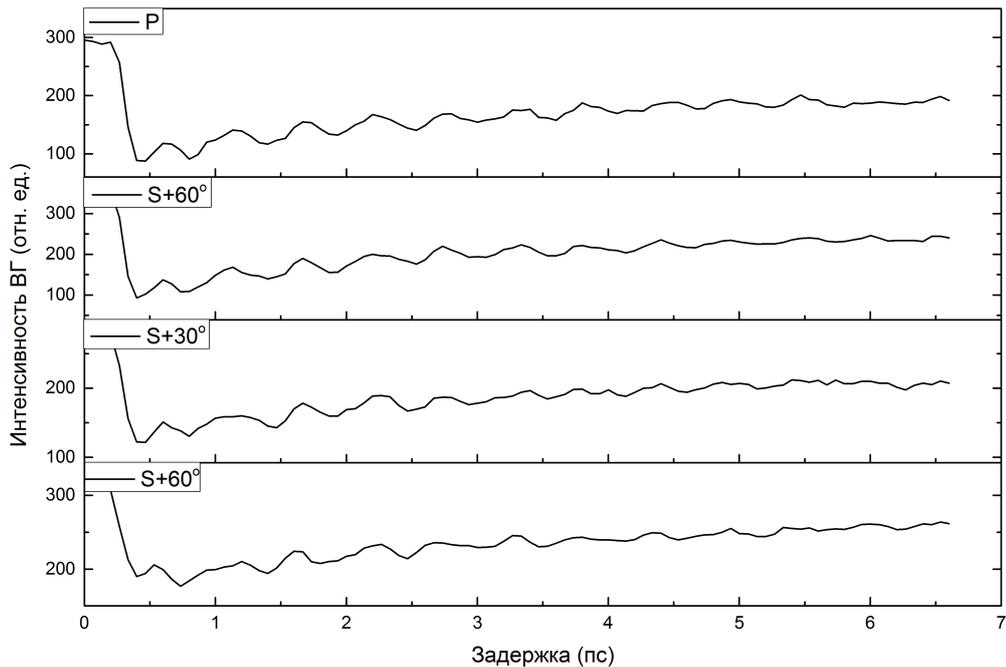


Рис. 4.4: Зависимости интенсивности ВГ на линии волны 650 нм и ss комбинации поляризаций зондирующего луча и луча ВГ от задержки между накачкой и зондирующим лучом при различных поляризациях зондирующего излучения

?? представлены кинетики сигнала ВГ в ss комбинации поляризаций зондирующего луча и луча второй гармоники при различных поляризациях луча накачки от s до p . Легко видеть, что вклад электронной подсистемы

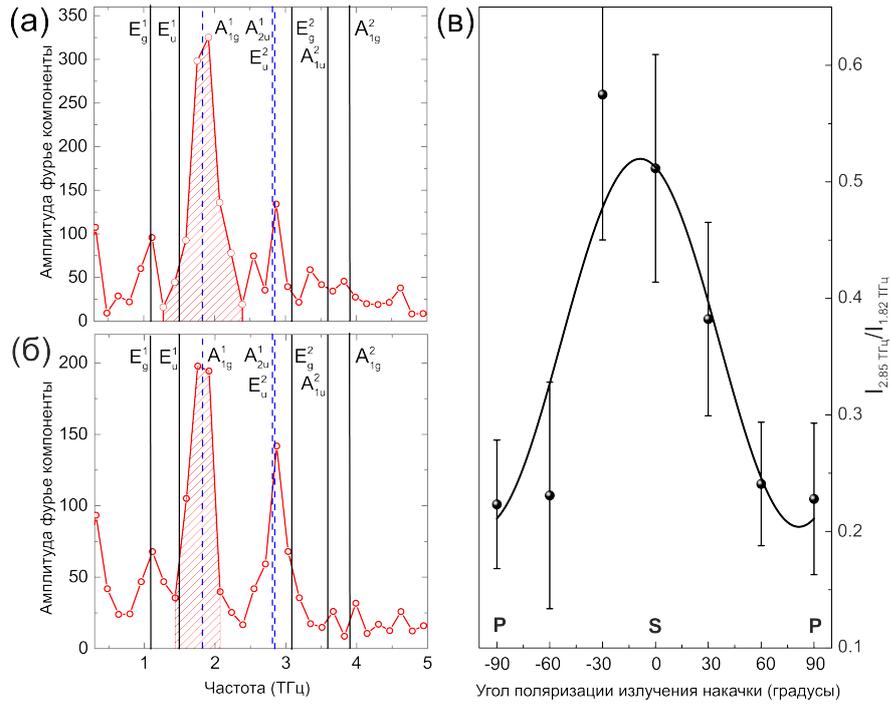


Рис. 4.5: Результаты дискретного преобразования фурье осциллирующей части сигнала ВГ в ss комбинации поляризаций зондирующего луча и ВГ: **(а)** При s -поляризованной накачке; **(б)** При p -поляризованной накачке; **(в)** Зависимость относительных амплитуд фурье компонент от поляризации накачки

в динамику отклика ВГ не меняется. в то время как в решеточной динамике наблюдаются биения нескольких колебаний с различными частотами, эффективность возбуждения которых зависит от поляризации накачки. Фурье спектры осциллирующей части сигнала для ss комбинации поляризаций зондирующего луча и ВГ и двух ортогональных линейных поляризаций луча накачки (s и p) представлены на рисунке 4.5. Линиями отмечены частоты известных рамановски- и ИК-активных фононных моды в центре зоны Бриллюэна (по работам [112,114]). Аналогично линейному дифференциальному отклику, наиболее интенсивная фононная мода наблюдается вблизи частоты полносимметричной рамановски-активной A_{1g}^1 моды (1,82 ТГц). Тем не менее, высокочастотная полносимметричная мода A_{1g}^2 , наблюдаемая во всех экспериментах по измерению динамики линейного дифференциального отражения, в нелинейном отклике не наблюдается. Также не наблюдаются низкосимметричные поперечные рамановски-активные моды $E_g^{1,2}$ (Визуально различимый пик на частоте E_{1g}^1 моды является не воспроизводимым артефактом измерений, отсутствующим на других

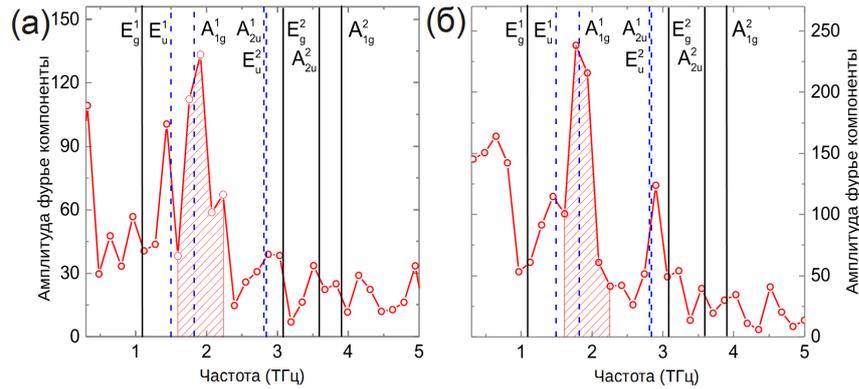


Рис. 4.6: Результаты дискретного преобразования фурье осциллирующей части сигнала ВГ в ps комбинации поляризаций зондирующего луча и ВГ: **(а)** При s - поляризованной накачке; **(б)** При p - поляризованной накачке

кривых). Вместо этого в отклике ВГ наблюдается четкое возбуждение ИК-активной моды в окрестности частоты 2,9 ТГц, которую можно идентифицировать как низкочастотную продольную A_{2u}^1 ИК-активную фоннную моду или высокочастотную поперечную E_u^2 ИК-активную фоннную моду, имеющие близкие частоты и потому неразличимые в нашем эксперименте. В то же время остальные две ИК-активные моды, относящиеся к тем же двум неприводимым представлениям точечной группы симметрии кристалла (A_{2u} , E_u) в данном эксперименте не наблюдаются. Помимо этого, достоверно установлена зависимость относительных амплитуд пиков на частотах 2,9 ТГц и 1.82 ТГц от поляризации излучения накачки. Данная зависимость была получена с помощью подгонки фурье спектров лоренцевыми формами линии с фиксированной шириной, и результат представлен на рисунке 4.5в. Необходимо отметить, что из-за недостаточной стабильности лазера накачки сравнение амплитуд фоннных мод, полученных в разных экспериментах затруднено, вследствие чего мы ограничились анализом их относительных вкладов в кинетику. Аналогичный эксперимент был проведен для двух ортогональных поляризаций излучения накачки в ps комбинации поляризаций зондирующего луча и второй гармоники (Рис. 4.6). При этом, наблюдавшиеся ранее две фоннные моды сохраняются, но дополнительно к ним в спектре можно различить низкочастотную моду, соответствующую, согласно литературным данным, по частоте поперечной ИК-активной E_u^1 моде колебаний. Несмотря на то, что подробный анализ

зависимости эффективности ее возбуждения от поляризации накачки не проводился, полученный набор экспериментальных данных, полученных для двух ортогональных поляризаций луча накачки и различных точек на образце позволяет косвенно утверждать, что зависимость относительной амплитуды пика на частоте 1.5 ТГц относительно пика на частоте 1.82 ТГц имеет противоположную зависимость по отношению к пику на частоте 2.9 ТГц.

4.1.4. Симметричный анализ. Идентификация поверхностных фононных мод

Для того, чтобы однозначно определить механизм по которому колебания кристаллической решетки дают вклад в сигнал ВГ был проведен симметричный анализ в рамках теории представлений конечных групп, аналогичный представленному в разделе (ВСТАВИТЬ) литературного обзора. Для этого, в первую очередь необходимо построить приводимое представление группы точечной симметрии кристалла (D_{3d}^5) отвечающее тензору квадратичной восприимчивости. При этом априори предполагалась симметрия по двум последним индексам, соответствующая перестановке полей зондирующего луча - $\chi_{ijk} = \chi_{ikj}$, что уменьшает количество независимых компонент полярного тензора третьего ранга с 27 до 18, а также перестановочные соотношения Клеймана - $\chi_{ijk} = \chi_{kij} = \chi_{jki}$, еще больше сокращающие количество независимых компонент - до следующих 10:

$$\chi_{xxx}, \chi_{yyy}, \chi_{zzz}, \chi_{xyy}, \chi_{yxx}, \chi_{xzz}, \chi_{yzz}, \chi_{zxx}, \chi_{zyy}, \chi_{xyx} \quad (4.2)$$

Справедливость соотношений Клеймана в наших экспериментальных условиях вытекает из того, что и накачка (1300 нм) и ВГ (650 нм), согласно данным эллипсометрии отстоят от непосредственного резонанса поглощения в теллуриде висмута. Несмотря на это, данный материал нельзя считать полностью прозрачным на этих длинах волн, что будет приводить к небольшим нарушениям соотношений Клеймана. Однако и в этом случае проведенный анализ будет оставаться корректным, так как будут меняться лишь соотношения между ненулевыми компонентами тензора квадратичной восприимчивости, а не их количество. Поскольку в данном анализе нас интересует в первую очередь определение ненулевых компонент индуцированного оптически фононами тензора $\chi^{(2)}$, для упрощения задачи по-

строение приводимого представление группы симметрии будет проводиться на основе 10 независимых компонент тензора третьего ранга.

Для дальнейшего построения приводимого представления воспользуемся теорией характеров, позволяющей получить значение характера для данного представления, соответствующее определенной операции симметрии. Для этого все возможные движения: тождественное преобразование (I), инверсия (i), отражения (σ), нормальные оси вращения (C_n) и роторефлекторные оси (S_n) необходимо представить в едином обобщенном виде как преобразование со следующей матрицей:

$$\begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & \pm 1 \end{pmatrix} \quad (4.3)$$

, где знак "+" соответствует нормальным осям вращения, а "–" роторефлекторным, включая инверсию (S_2) и отражения (S_1). Преобразовав все 10 компонент тензора квадратичной восприимчивости и просуммировав вместе можно получить, что вклад в значения характера для произвольной операции R , будет даваться выражением:

$$\chi(R) = 2\cos(\phi)(4\cos(\phi)^2 \pm 2\cos(\phi) - 1) \quad (4.4)$$

После применения полученного выражения к элементарным операциям симметрии группы D_{3d}^5 , получаются соответствующие значения характеров:

R	E	$2C_3$	$3C_2$	i	$2S_6$	σ_d
$\chi(R)$	10	1	-2	-10	1	2

Используя характеристическую таблицу для группы D_{3d}^5 , можно разложить полученное приводимое представление Γ по неприводимым следующим образом:

$$\Gamma = A_{1u} + 3A_{2u} + 3E_u \quad (4.5)$$

Следовательно, лишь ИК-активные моды могут наблюдаться в отклике ВГ. Этот результат является следствием центральной симметрии среды и хорошо известен для некогерентного процесса гиперрамановского рассеяния света, феноменологическое описание которого эквивалентно описанию генерации второй оптической гармоники индуцированной когерентно возбуждаемыми колебаниями кристаллической решетки. Также следует заметить, что неприводимое представление A_{1u} , хоть и присутствует в разложении построенного нами неприводимого представления группы движения

тем не менее отсутствует в разложении механического представления для кристаллической решетки 1.24 и таким образом не соответствует каким-либо из возбуждаемых колебаний. В то же время рамановски-активная мода на частоте 1.82 ТГц, наблюдаемая нами как наиболее интенсивный пик в спектре не может наблюдаться в центрально-симметричной среде в отклике второй оптической гармоники. К этому результату можно прийти и проще, если обратить внимание на направления смещения атомов кристаллической решетки в данной моде, изображенные на рис. 1.5. Хорошо видно, что такое колебание является центросимметричным и не снимает центральной симметрии объема среды, что и символизирует индекс "g" у рамановски-активных фононных мод. Набор индуцированных компонент тензора квадратичной восприимчивости для разрешенных объемных мод представлен в таблице 4.1.

Таблица 4.1: Набор ненулевых компоненты $\chi_{ijk}^{(2)}$ для группы симметрии D_{3d}^5

Представление	ijk
A_{2u}	$xxx=-xyy=-yxx, yyz=zyy=zxx=xxz, zzz$
$E_u(x)$	$xxx=3xyy=3yxx, xyz=yxz=zyx, zzx=xzz$
$E_u(y)$	$yyy=3xxy=3yxx, yyz=zyy=-zxx=-xxz, yzz=zzy$

Для объяснения возможности наблюдения колебания с частотой 1.82 ТГц в отклике второй оптической гармоники необходимо рассмотреть механизм нарушения симметрии в приповерхностном слое топологического изолятора Bi_2Te_3 . Механизмов такого нарушения два - наличие обрыва связей на границе, что является типичным механизмом для феноменологического объяснения возможности генерации поверхностной ВГ [14] либо нарушение, индуцированное поперечным полем, существующим в области неоднородного распределения зарядка вблизи поверхности, вклад которого в наблюдаемые эффекты уже обсуждался в параграфе §. В любом случае, в тонком приповерхностном слое симметрия кристаллической решетки понижается до пирамидальной C_{3v} , что понижает количество возможных фононных мод, и делает все поверхностные моды рамановски-активными (Вследствие снятия инверсной симметрии). Аналогичное проведенному выше построение приводимого представления для группы симметрии поверхности дает значение характеров:

R	E	$2C_3$	σ_v
$\chi(R)$	10	1	2

и разложение по неприводимым представлениям:

$$\Gamma = A_1 + A_2 + 3E \quad (4.6)$$

среди которых лишь A_1 и E представления входят в разложение для механического представления кристаллической решетки и потому соответствуют реальным колебаниям. Таким образом, можно заключить, что наблюдаемый пик на длине волны 1.82 ТГц следует скорее интерпретировать как A_1 поверхностную моду, возникающую за счет нарушения симметрии в приповерхностном слое топологического изолятора Bi_2Te_3 . Соответствующий набор ненулевых компонент тензора квадратичной восприимчивости представлен в таблице 4.2:

Таблица 4.2: Набор ненулевых компонент $\chi_{ijk}^{(2)}$ для группы C_{3v} .

Представление	ijk
A_1	$xxx = -xyy = -yxx, yyz = zyy = zxx = xxz, zzz$
$E(x)$	$xxx = 3xyy = 3yxx, yyz = zyy = -zxx = -xxz, zzx = xzz$
$E(y)$	$yyy = 3xxy = 3yxx, xyz = yxz = zyx, yzz = zzy$

4.1.5. Обсуждение результатов

В предыдущем разделе была исследована динамика отклика второй оптической гармоники в тонких пленках топологического изолятора Bi_2Te_3 в геометриях на пропускание и на отражение. Идеологически наблюдаемый вклад в сигнал ВГ распадается на экспоненциальную динамику релаксации электрон-дырочной плазмы и набор когерентно возбуждаемых оптических фононных мод, классификация которых в соответствии с формализмом теории представлений конечных групп приведена в §. В тоже время описанные результаты содержат ряд интересных особенностей пока не получивших подробного обсуждения. К числу таких особенностей относится различие между электронной динамикой в зависимости от геометрии эксперимента и механизмы возбуждения и наблюдения различных фононных мод. Рассмотрим данные эффекты поподробнее.

Моделирование электронной динамики

Как было упомянуто в разделе § форма кривой, полученной в геометрии на отражение хорошо описывается моделью быстрой экранировки

h

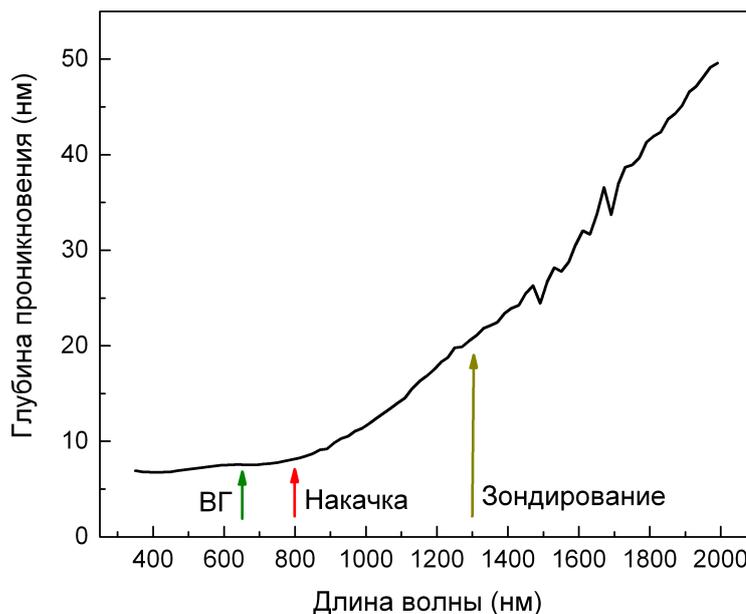


Рис. 4.7: Зависимость глубины проникновения излучения в Bi_2Te_3 от длины волны. Стрелками отмечены длины волн накачки, зондирующей волны и ВГ

интерфейсного электрического поля в области изгиба зон и последующего восстановления начального поля за счет электрон-дырочной рекомбинации в поверхностных или объемных зонах. Для того, чтобы понять какие дополнительные эффекты дают вклад в форму кривой в геометрии на пропускание необходимо оценить какие части образца играют роль. Используя значения мнимой части коэффициента преломления, полученные из данных эллипсометрии ?? можно рассчитать глубину проникновения излучения в зависимости от длины волны, представленную на рисунке ??.

Как можно видеть, лишь излучение зондирующего луча (1300 нм) в наших экспериментальных условиях достигает задней поверхности пленки теллурида висмута (толщина примерно 40-50 нм), в то время как и накачка (800 нм) и ВГ (650 нм) эффективно поглощаются пленкой. Это позволяет утверждать что в отличие от измерений в геометрии на отражение, когда основной вклад в сигнал ВГ дает передняя поверхность пленки, в геометрии на пропускание весь сигнал ВГ идет от задней поверхности. Кроме того, поскольку излучение накачки также не достигает задней поверхности пленки, для описание наблюдаемых эффектов необходимо привлечь механизмы связанные с транспортом возбужденных носителей заряда по-

перек пленки. В соответствии с литературными данными [112, 129] и нашими собственными измерениями линейного дифференциального отражения §подобный процесс следует связывать с диффузией носителей заряда от передней границы пленки вглубь, обычно моделируемый простейшим уравнением диффузии [112]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} + \frac{(1-R)F}{\xi \tau q} e^{-(t/\tau)^2} e^{-z/\xi} \quad (4.7)$$

, где явная функция координаты и времени в право части описывает процесс создания равновесной электрон-дырочной плазмы импульсом накачки, R -линейный коэффициент отражения, F - энергия импульса, τ , ξ - длительность импульса накачки и глубина проникновения, q - энергия фотона. Данная модель не учитывает различие между электронами и дырками и по очевидным причинам не может описать наблюдаемые эффекты во второй оптической гармонике, поскольку не описывает разделение зарядов. Для моделирования измеренных зависимостей была использована более сложная модель, включающая в себе два связанных уравнения диффузии для электронов и дырок, и уравнение Пуассона для электростатического потенциала. Для учета начального изгиба зон в уравнении Пуассона в явном виде заданы источники в виде "вмороженного" потенциала, экспоненциально спадающего о границ образца на глубину около 2 нм, в соответствии с литературными данными по расчету изгиба зон в теллуриде висмута [?], а в уравнения для концентраций носителей записаны дополнительные транспортные слагаемые и феноменологические слагаемые, отвечающие а рекомбинацию носителей (пропорциональные произведению концентраций электронов и дырок). Получившаяся система уравнений в частных производных имеет вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial n}{\partial t} = D_n \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + \frac{(1-R)F}{\xi \tau q} e^{-(t/\tau)^2} e^{-z/\xi} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_n \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - Gnp \\ \frac{\partial p}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} + \frac{(1-R)F}{\xi \tau q} e^{-(t/\tau)^2} e^{-z/\xi} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_p \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) - Gnp \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \Phi_0(z) + e(n-p)/\epsilon_0 = 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

, где $\mu_{n,p}$, $D_{n,p}$ - подвижности и коэффициенты диффузии для электронов и дырок, связанные друг с другом через соотношения Эйнштейна - $D_{n,p} = (kT/e)\mu_{n,p}$. Для выполнения правильных граничных условий все коэффициенты в уравнения принудительно обнулялись на границе образца.

Соотношение между подвижностями и коэффициентами диффузии брались из литературных данных по теллуриду висмута [112]. Абсолютные значения коэффициентов диффузии и толщины пленки варьировались для получения совпадения по фронту экспериментальной кривой, описывающей измерений сигнала ВГ в геометрии на пропускание. После решения системы уравнений брался градиент от электростатического потенциала вблизи поверхности для расчета изменения приповерхностного электрического поля в процессе эксперимента. Система уравнений 4.8 была решена численно с помощью пакета для решения систем дифференциальных уравнений в частных производных FiPy [?] и программы, написанной на языке Python. Результаты расчетов, наложенные на экспериментальные кривые представлены на рисунках 4.8а,б. Можно видеть, что построенная модель может хорошо описать измерения в геометрии на пропускание, однако имеет существенные отклонения от экспериментальных данных в геометрии на отражение, связанные с тем, что после первого быстрого падения сигнала возбужденные носители покидают переднюю грань столь же быстро, сколько они прибывают на заднюю грань образца, что приводит к быстрому восстановлению сигнала ВГ. после этого рекомбинация в объеме протекает слишком медленно, чтобы описать дальнейшее восстановление сигнала с передней грани. Насколько можно судить по проведенному численному исследованию, никакая комбинация параметров модели 4.8 не позволяет одновременно смоделировать динамику нелинейного отклика от передней и задней граней. Логичным расширением модели в данном случае является введение локализованных поверхностных состояний, обладающих собственной константой электрон-дырочной рекомбинации, и ограничивающих для части носителей диффузию в объем образца.

§ 4.2. Измерения динамики отклика второй оптической гармоники от структур $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$

В данном разделе схема накачка-зондирование во второй оптической гармонике была использована для изучения динамики намагничивания композитной структуры, состоящей из тонких пленок топологического изолятора Bi_2Te_3 на стеклянной подложке, тонкого 1-2 нм нестехиометрического слоя оксида алюминия Al_2O_x , слоя ферромагнитного кобальта

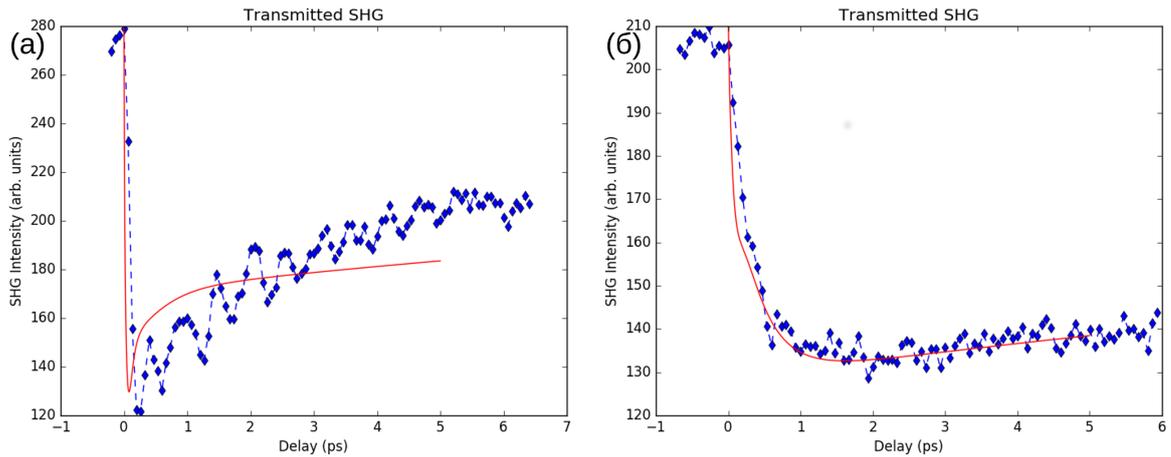


Рис. 4.8: Рассчитанная динамика поверхностного электрического поля **(а)** на передней поверхности **(б)** на задней поверхности

толщиной 3 нм и тонкой защитной пленки золота толщиной порядка нанометра, напыленной поверх кобальта для предотвращения его от окисления на воздухе. Мотивацией к использованию схемы изучения нелинейно-оптического отклика с разрешением во времени послужила с одной стороны чувствительность метода генерации ВГ к свойствам поверхностей и интерфейсов, позволяющая селективно зондировать поверхность топологического изолятора в подобной композитной структуре, с другой стороны перспективы использования метода накачка-зондирования на коротких временах для изучения динамики намагничивания в ферромагнетиках. Мотивацией к использованию структуры топологический изолятор - диэлектрик - ферромагнитный металл послужил большой набор теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению обменного взаимодействия на интерфейсе топологический изолятор - ферромагнетик. Возможные эффекты наблюдавшиеся и/или предсказанные для подобного типа структур включают в себя демонстрация слабой антилокализации [24], открытие щели в спектре поверхностных состояний [97], формирования структуры с антиферромагнитным упорядочением на интерфейсе топологический изолятор/ферромагнетик [23,24], перенос спинового момента [] и генерации топологических токов за счет взаимодействия с магнонами в ферромагнитной пленке [103]. Изучение подобных эффектов открывает новые возможности по манипуляции свойствами поверхностных состояний топологических изоляторов и может быть использовано для создания новых комбинированных

элементов памяти или обработки информации на чипе.

4.2.1. Измерения магнитного нелинейно-оптического эффекта Керра во второй гармонике

Отдельно от измерений магнитной динамики в образцах, использованных в данном параграфе были проведены измерения статических магнитных свойств с помощью измерения нелинейного магнитооптического эффекта Керра во второй оптической гармонике в полярной и экваториальной геометриях приложения магнитного поля. В качестве источника излучения для этих экспериментов было использовано излучения титанат-сапфирового лазера, а общая установка детектирования была аналогично описанной в §. Для приложения внешнего магнитного поля использовался электромагнит, что позволяло исследовать не только значения магнитного контраста, но также и формы петель гистерезиса в данной структуре. В обоих случаях образец ориентировался на максимум анизотропного сигнала ВГ в pp комбинации поляризаций накачки и ВГ, а для измерения поворота плоскости поляризации излучения ВГ при приложении магнитного поля в геометрии полярного магнитооптического эффекта Керра анализатор поворачивался на 15° от запрещенного положения. Таким образом, оказывалось возможным рассчитать поворот плоскости поляризации по формуле $\Delta\phi \approx \frac{\Delta I^{2\omega}}{d\phi} \Delta I^{2\omega}$. Дополнительно интенсивностный вклад исключался из поворота посредством измерения аналогичных зависимостей при положении анализатора 15° и -15° относительно запрещенной геометрии. Полученные зависимости представлены на рисунках ??а,б. Можно видеть наличие тяжелой оси намагниченности расположенной перпендикулярно поверхности, что является типичной ситуацией для тонких пленок кобальта, полученных методом магнетронного распыления [134].

4.2.2. Выделение магнитоиндуцированного вклада в генерацию ВГ

Имевшаяся экспериментальная схема по измерению динамики нелинейного отклика а также свойства образцов накладывали существенные ограничения на метод измерения. В частности, измерения динамики нелинейного отклика в структурах Bi_2Te_3 проводилось с использованием

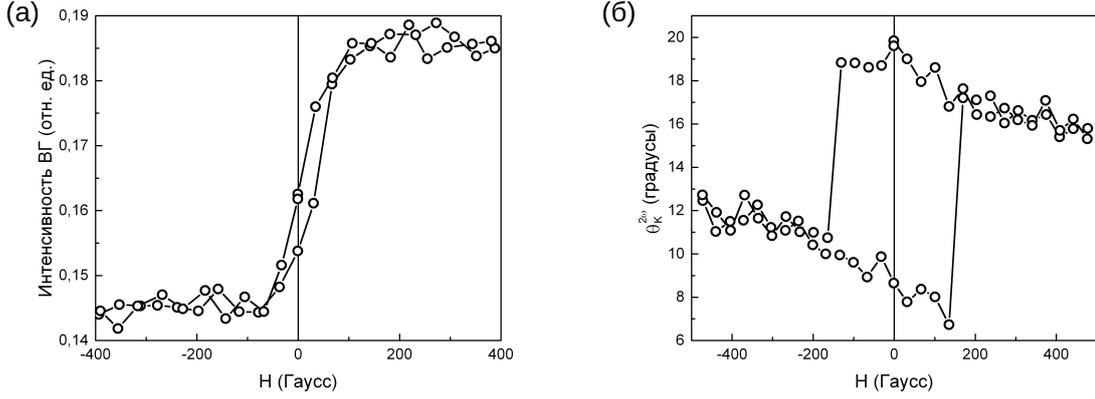


Рис. 4.9: Гистерезисы намагниченности структур $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}/\text{Au}$ во второй гармонике в (а) экваториальной и (б) полярной геометриях приложения магнитного поля

объектива-рефлектора Thorlabs с числовой апертурой 0.51 и позволяло фокусировать излучение зондирующего луча в пятно порядка 40 мкм в диаметре. Угол падения света на образец и ориентация электрического поля зондирующей волны и волны ВГ выставлялись для достижения максимально возможного сигнала ВГ при котором не происходило необратимого повреждения образца. опытным путем установлено, что данная комбинация параметров эксперимента соответствовала максимально возможному соотношению Сигнал/Шум в измерениях. При этом благодаря анизотропии поверхности (111) теллурида висмута и в общем случае наклонного падения излучения на образец всегда наблюдалась интерференция кристаллографической (здесь и далее под кристаллографической ВГ понимается независимый от магнитного поля вклад в ВГ от поверхности топологического изолятора, поверхностей кобальта и золота, включающий в себя, как обсуждалось ранее поверхностную ВГ, электроиндуцированную ВГ в приповерхностном слое, ВГ индуцированную оптическими фонами) и магнитоиндуцированной ВГ. В общем случае суммарное измеренная интенсивность ВГ в экваториальной геометрии нелинейного магнитооптического эффекта Керра, в соответствии с общим выражением, может быть представлена в виде:

$$I(\pm \vec{M}) = |\vec{E}_{cr} + \vec{E}_M|^2 = E_{cr}^2 + E_M^2 \pm 2E_{cr}E_M \cos \Delta\phi \quad (4.9)$$

, где E_{cr} - электрическое поле кристаллографической ВГ, E_M - электрическое поле магнитоиндуцированной ВГ. $\Delta\phi$ - разность фаз между вкладами. В соответствии с феноменологической теории в прозрачных средах данная

разность фаз должна быть равна $\pi/2$, что делает невозможным наблюдение нечетного по магнитному полю вклада в генерацию ВГ, однако, из эксперимента хорошо известно, что в ферромагнитных металлах, таких как кобальт, даже вдали от резонансов (в том числе и в видимой и ближней инфракрасной области спектра) значения данного сдвига фаз могут существенно отличаться от $\pi/2$. Таким образом для однозначного выделения магнитоиндуцированного вклада в генерацию ВГ в экваториальной геометрии, помимо знания значений интенсивности при противоположных значениях намагниченностей (или так называемого магнитного контраста интенсивностей $\rho_M = \frac{I(\vec{M})-I(-\vec{M})}{I(\vec{M})+I(-\vec{M})}$) необходимо знать относительную фазу между вкладами. В ряде случаев этого можно достичь проведя измерение фазовой интерферометрии ВГ со внешним источником [135], однако в нашем случае более целесообразным представляется другой вариант. В используемой схеме установки было возможно свободное изменение направление внешнего намагничивающего поля в плоскости образца, овеществлявшееся за счет пары постоянных магнитов закрепленных на вращающейся подвижке. При фиксированном положении поляризатора и анализатора, зависимость вклада в измеряемую интенсивность ВГ при вращении магнитов может быть описана гармонически меняющимся с углом поворота магнитным полем $E_M = aM \sin \alpha$:

$$I(\pm\vec{M}) = E_{cr}^2 + (aM \sin \alpha)^2 \pm 2aE_{cr}M \sin \alpha \cos \Delta\phi \quad (4.10)$$

, a -коэффициент пропорциональности между намагниченностью среды и электрическим полем магнитоиндуцированного вклада в генерацию ВГ, являющийся линейной комбинацией соответствующих магнитоиндуцированных нелинейных восприимчивостей, положение $\alpha=0,\pi$ соответствует магнитному полю, совпадающему с плоскостью поляризации зондирующего луча и ВГ и отсутствию интенсивностного магнитного эффекта в генерации ВГ. На рисунке 4.10 представлена зависимость интенсивности ВГ от угла поворота магнитов. В соответствии с выражением 4.10 для случая, когда имеется интерференция магнитного и немагнитного вкладов в сигнал ВГ данная кривая обладает единственным минимумом, соответствующим случаю деструктивной интерференции и единственным максимумом соответствующим конструктивной интерференции вкладов. Подгонка экспериментальной кривой зависимостью 4.10 позволяет определить значение разности фаз между кристаллографическим и магнитоиндуцированным вкла-

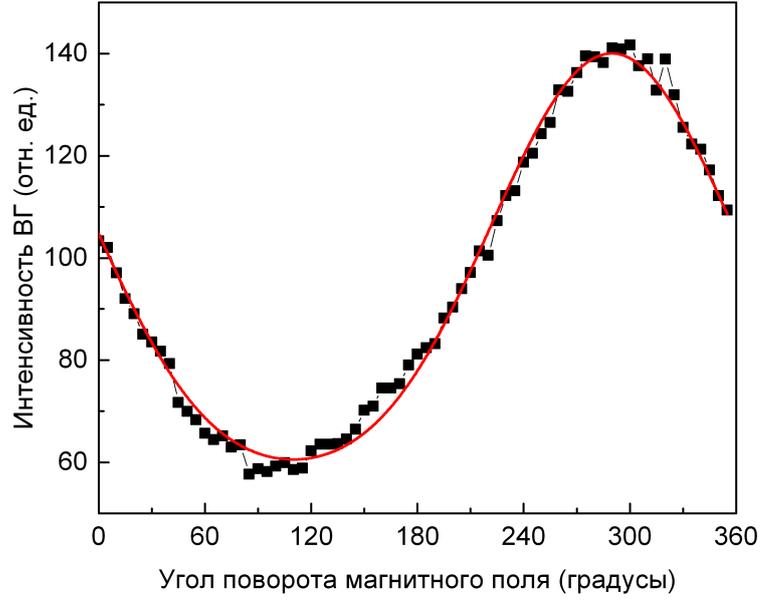


Рис. 4.10: Зависимость интенсивности ВГ, отраженной от структуры $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$ от угла поворота внешнего магнитного поля

дами, которое в нашем случае составила $48,8^\circ$. В дальнейшем считалось, что после возбуждения системы импульсом накачки относительная фаза между кристаллографическим и магнитоиндуцированным вкладом значительно не меняются, а меняются лишь значения относительных вкладов. Таким образом, измерив две кинетики при двух противоположных направлениях намагниченности (перпендикулярным плоскости падения и соответствующим максимуму и минимуму зависимости **4.10**) легко получить следующую систему нелинейных уравнений:

$$I_{2\omega}^{\pm}(t) = \begin{cases} E_{cr}^2 + (aM)^2 \pm 2aE_{cr}M \cos \Delta\phi, & \text{if } t < 0 \\ (E_{cr} - \Delta E_{cr}(t))^2 + a^2(M - \Delta M(t))^2 \pm \\ \pm 2a(E_{cr} - \Delta E_{cr}(t))(M - \Delta M(t)) \cos \Delta\phi, & \text{if } t \geq 0 \end{cases} \quad (4.11)$$

, где $\Delta E_{cr}(t)$ и $\Delta M(t)$ представляют собой кинетики кристаллографической ВГ и кинетику намагниченности, соответственно. При условии, что разность фаз между магнитной и немагнитной ВГ известна и несильно меняется в эксперименте данную систему можно решить относительно неизвестной кинетики намагниченности. Для решения нелинейной системы уравнений нами использовался численный метод Бройдена реализованный в свободном пакете `scipy.optimize`. В качестве образца сравнения в наших экспериментах был использован образец $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SiO}_x/\text{Co}/\text{Au}$. Причиной

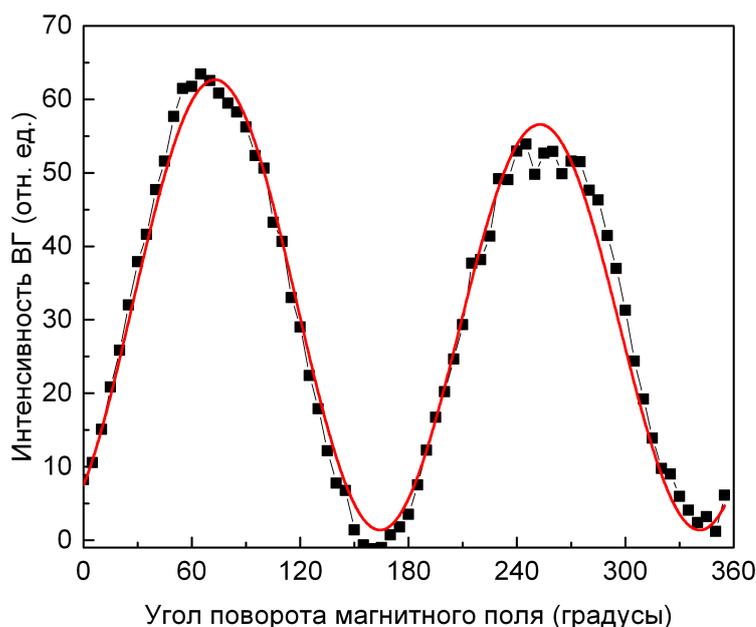


Рис. 4.11: Зависимость интенсивности ВГ, отраженной от структуры Si/SiO₂/Al₂O_x/Co/Au от угла поворота внешнего магнитного поля

побудившей использовать образец магнитной пленки на другой подложке послужил тот факт, что тонкая центросимметричная пленка Co/Au не давала достаточно высокого сигнала ВГ при допустимых интенсивностях накачки. Существенно более низкий по сравнению с теллуридом висмута коэффициент теплопроводности подложки образцов сравнения (стекло или SiO₂) приводил к значительному понижению порога необратимого повреждения образца, что обуславливало использование более низкоапертурного объектива для фокусировки излучения. Экспериментально обнаружено, что наиболее оптимальный режим проведения измерений для данных образцов и длин волн, позволяющий добиться максимального значения параметра сигнал/шум реализовывался при использовании 10X объектива и измерений при нормальном падении. Для подобной экспериментальной схемы также была измерена зависимость от угла поворота магнитов, представленная на рисунке 4.11. В отличие от ранее полученной зависимости для магнитной пленки на Bi₂Te₃ данная кривая имеет два симметричных максимума, демонстрирующих тот факт, что вся сгенерированная вторая гармоника имеет магнитоиндуцированную природу, поскольку и кобальт и золото являются изотропными центросимметричными пленками и генерация ВГ для них при нормальном падении запрещена для любой комбинации поляризации как электрическом дипольном так и в квадрупольном

приближении. Благодаря этому анализ кинетики намагниченности существенно упрощается, поскольку, в терминах предыдущего описания зависимость суммарной интенсивности ВГ от времени описывается выражением:

$$I_{2\omega}(t) = a^2(M - \Delta M(t))^2 \quad (4.12)$$

4.2.3. Измерение динамики намагниченности в структурах $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$

Результаты измерений динамики размагничивания в структурах $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$ представлены на рисунках 4.12а-б для двух противоположных направлений намагниченности структуры. В их зависимости

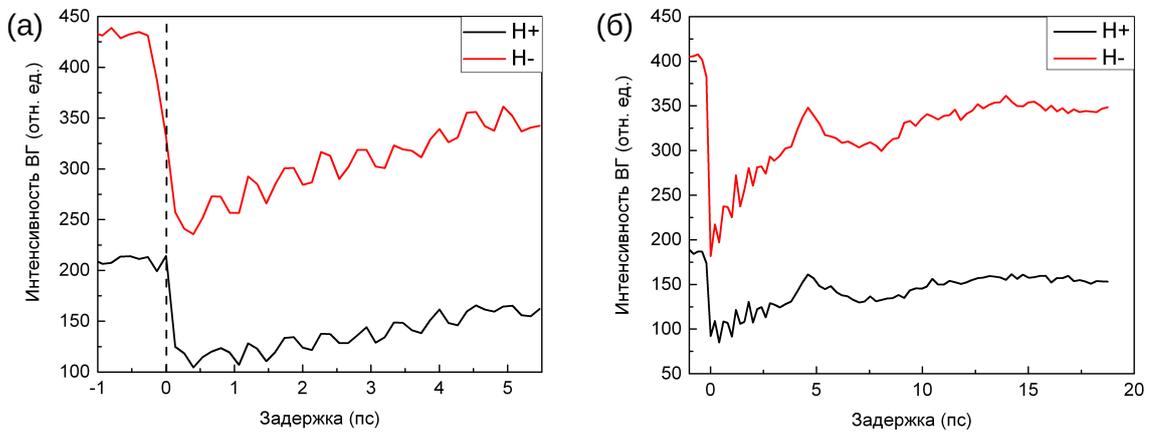


Рис. 4.12: Зависимости интенсивности ВГ, отраженной от структуры $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$ от задержки. (а) на временах задержки 0-5 пс (б) на временах задержки до 20 пс

от времени можно видеть проявления когерентных оптических фононов топологического изолятора (на временах 0-5 пс), обсуждавшихся ранее. Дополнительной особенностью, наблюдаемой в обеих кинематиках является широкая апериодическая осцилляция, заметная на значении задержки порядка 5-6 пс, предположительно связанная с акустическим фононом в пленке Co/Au . На сверхбыстрых временах (в области задержек 0-1 пс, рис. 4.12а) можно видеть некоторое различие в скорости размагничивания для двух противоположных направлений намагниченности, что свидетельствует о противоположных знаках одного из вкладов, формирующих суммарный отклик ВГ от поверхности структуры. С помощью метода, описанного в §, были выделены кристаллографический и магнитоиндуцированный

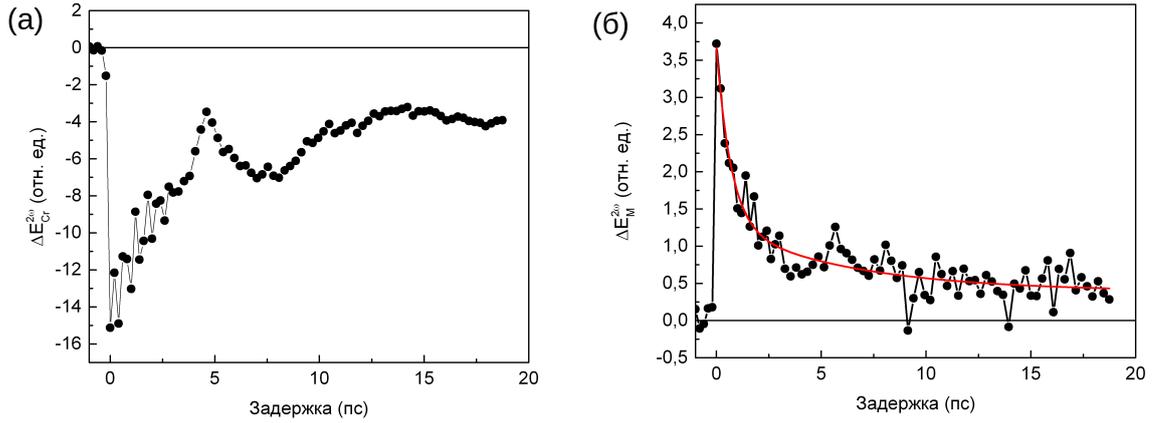


Рис. 4.13: Зависимости кристаллографического и магнитоиндуцированного вкладов в ВГ от структуры $\text{Vi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$. **(а)** Кристаллографический вклад в ВГ **(б)** Магнитоиндуцированный вклад в ВГ

вклады в генерацию ВГ от поверхности структуры $\text{Vi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$, представленные на рисунках **4.13а** и **б**. Биэкспоненциальный фит магнитоиндуцированной кинетики позволил выделить два характерных времени размагничивания $\tau_1=0,70 \pm 0,18$ пс и $\tau_2=6 \pm 4$ пс. Необходимо отметить, что на всем диапазоне измерений в 20 пс величина нестационарного магнитоиндуцированного вклада в генерацию ВГ падает в 10 раз. Измерения в большем временном диапазоне показали, что на значении задержки в 50 пс в пределах экспериментальной точности величина нестационарного магнитоиндуцированного вклада неотличима от нуля, что свидетельствует о том, что на этих временах намагниченность структуры полностью восстановилась.

4.2.4. Измерение динамики намагниченности в образцах сравнения $\text{Si}(001)/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$

Результаты измерений динамики размагничивания образцов сравнения $\text{Si}(001)/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$ представлены на рисунке **4.14а**. В следствие того, что в данной экспериментальной схеме наблюдается четный по направлению магнитного поля магнитоиндуцированный вклад, измерение пар кинетик с различным направлением магнитного поля не оправдано. Тем не менее, поскольку в данной схеме полностью отсутствует кристаллографический вклад в генерацию ВГ, выделение нестационарного магнито-

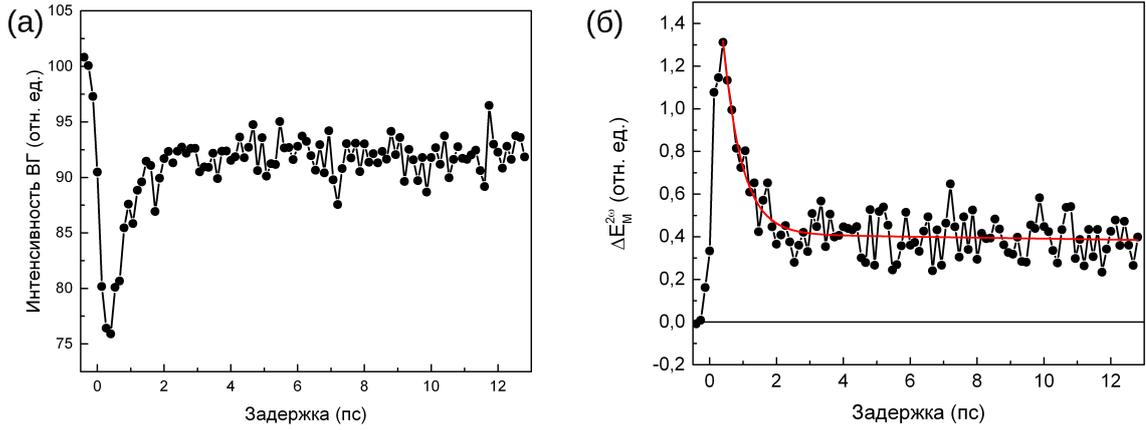


Рис. 4.14: Измерения кривых намагничивания в Si/SiO₂/Al₂O_x/Co/Au. **(а):** Зависимость интенсивности ВГ от задержки; **(б):** Зависимость магнитоиндуцированного вклада в электрическое поле ВГ (E_M) от задержки

индуцированного вклада, согласно выражению 4.12 не представляет собой сложности. Полученная зависимость вместе с биэкспоненциальным фитом представлены на рисунке 4.14б. Полученное время быстрой релаксации составило $\tau_1 = 0,57 \pm 0,09$ пс, в то время как определить время более длительной релаксации из текущих данных не удалось по причине того, что оно существенно превышает диапазон измерений. Измерения проведенные в большем диапазоне задержек (рис. 4.15) позволили оценить это время как $\tau_1 = 64 \pm 19$ пс, подтвердив также предыдущую оценку для характерного времени быстрой релаксации ($\tau_1 = 0,65 \pm 0,18$ пс)

§ 4.3. Выводы по четвертой главе

В данном разделе была изучена динамика квадратичного нелинейно-оптического отклика тонких пленок топологического изолятора Bi₂Te₃, полученных механическим отщеплением от объемных кристаллов, выращенных методом Бриджмена а также ферромагнитных структур Bi₂Te₃/Al₂O_x/Co/Au. Измерения проводились путем возмущения состояния системы коротким импульсом накачки на длине волны 800 нм, попадающей в полосу наибольшего поглощения теллурида висмута и детектирования интенсивности второй оптической гармоники зондирующего излучения ($\lambda = 1300$ нм), задержанного по времени относительно импульса

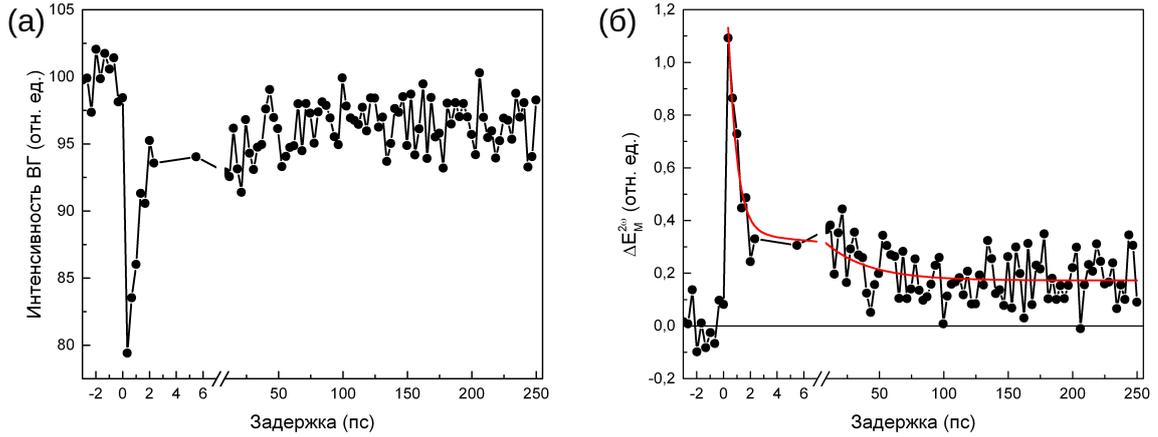


Рис. 4.15: Измерения кривых намагничивания в Si/SiO₂/Al₂O_x/Co/Au. **(а):** Зависимость интенсивности ВГ от задержки; **(б):** Зависимость магнитоиндуцированного вклада в электрическое поле ВГ (E_M) от задержки

накачки в геометриях на отражение и на пропускание.

Было показано, что динамика отраженной/прошедшей ВГ от поверхности висмута формируется четырьмя физическими эффектами - сверхбыстрой ($\tau < 1$ пс) экранировкой приповерхностного встроенного электрического поля, рекомбинацией носителей заряда в поверхностных и объемных зонах, приводящей к восстановлению изначального значения приповерхностного изгиба зон на временах порядка 5-20 пс, диффузией носителей заряда, определяющей пикосекундную задержку экранировки в кинетиках, измеренных в геометрии на пропускание и когерентное возбуждение ИК-активных фононных мод. Недостаточное проявление диффузии носителей заряда в кинетиках, измеренных в геометрии на отражение является косвенным свидетельством вклада поверхностных состояний топологического изолятора в динамику нелинейного оптического отклика. Фурье-анализ периодической части сигнала позволил выделить две когерентно-возбуждаемые E_u^1 и E_u^2/A_{2u}^1 фононные моды, и моду на частоте порядка 2 ТГц, интерпретируемую как поверхностная A_1 фононная мода, связанная с приповерхностным нарушением симметрии за счет обрыва связей и/или приповерхностного электрического поля.

При изучении динамики квадратичного нелинейно-оптического отклика ферромагнитных структур $\text{Vi}_2\text{Te}_3/\text{Al}_2\text{O}_x/\text{Co}/\text{Au}$ было показано, что помимо перечисленных выше физических процессов в динамику

нелинейно-оптического отклика также дает вклад динамика магнитного состояния системы, включающая в себя сверхбыстрое ($\tau < 1$ пс) размагничивание, частичное восстановление спинового порядка при достижении термодинамического равновесия между электронной, спиновой и решеточной подсистемами (на временах порядка нескольких пикосекунд) и дальнейшее охлаждение за счет отдачи энергии в подложку. Сравнение временных характеристик сверхбыстрого нелинейного магнито-оптического отклика исследуемой структуры и образца сравнения Si(001)/SiO₂/Al₂O_x/Co/Au позволило выделить различие только на последней стадии эволюции, связанной, предположительно с различием теплопроводностей Bi₂Te₃ и оксида кремния.

Заключение

В работе было исследовано два класса материалов обладающих линейным дираковским электронным спектром - графен и представитель второго поколения трехмерных \mathbb{Z}_2 топологических изоляторов - теллурид висмута (Bi_2Te_3), демонстрирующий наличие проводящих двумерных поверхностных состояний, описываемых единичным дираковским конусом в центре зоны Бриллюэна. В качестве методов исследования были использованы: поверхностно чувствительный метод генерации второй оптической гармоники, использовавшийся для исследования структурной неоднородности многослойного графена, изготовленного химическим газофазным методом (CVD) - перспективным для создания протяженных непрерывных графеновых пленок и методика накачка-зондирование в линейном и квадратичном нелинейно-оптическом отклике, использованным для исследования динамики физических процессов на поверхности и в приповерхностном слое топологического изолятора Bi_2Te_3 . Были получены следующие основные результаты:

1. Методами рэлеевского и гиперрэлеевского рассеяния на частоте второй гармоники исследована структурная неоднородность пленок многослойного графена, получены оценки характерных размеров линейных и нелинейных рассеивателей, составившие порядка 1,5 мкм и 200 нм, соответственно, и связываемые с характерными латеральными размерами кристаллитов и "складок" между ними. Методом микроскопии ВГ показано, что генерация ВГ в пленке графена обусловлена преимущественно вкладом областей между кристаллитами с искаженной структурой.
2. Методом спектроскопии ВГ исследован квадратичный отклик многослойного графена на подложке SiO_2/Si в условиях протекания электрического тока. Показано, что наблюдается значительная, до 20%, модуляция интенсивности ВГ, зависящая от величины и направления электрического тока. Обнаружена спектральная зависимость токового контраста интенсивности ВГ, интерпретируемая как резуль-

тат интерференции вклада в ВГ, индуцированного постоянным током и кристаллографической гармонике от поверхности кремния (100). Продемонстрировано соответствие симметрии наблюдаемого эффекта феноменологическому описанию.

3. Методом накачка-зондирование исследована динамика дифференциального отражения кристаллов Bi_2Te_3 . С помощью Фурье анализа высокочастотной компоненты зависимости выделены 4 когерентные фононные моды $A_{1g}^{1,2}, E_g^{1,2}$. Непериодический вклад в динамику проинтерпретирован как результат действия процессов охлаждения газа свободных носителей заряда/нагрева кристаллической решетки и диффузии носителей заряда.
4. Методом накачка-зондирование исследована динамика квадратичного нелинейно-оптического отклика тонких пленок Bi_2Te_3 . Фурье анализ высокочастотной компоненты зависимости позволил выделить две когерентно возбуждаемые ИК-активные фононные моды $E_u^{1,2}$, а также третью фононную моду, интерпретируемую как поверхностная A_1 мода.
5. Непериодический вклад в динамику квадратичного нелинейно-оптического отклика интерпретируется как результат действия трех процессов сверхбыстрой экранировки приповерхностного электрического поля, диффузии и рекомбинации носителей заряда.

Результаты, представленные в диссертации опубликованы в статьях [136–139] и в сборниках трудов российских и международных конференций.

В заключение хочу выразить глубокую признательность моему научному руководителю, д.ф.-м.н. Мурзиной Татьяне Владимировне за руководство и предоставление мне интересной темы диссертационной работы, а также всему коллективу лаборатории "нелинейной оптики наноструктур и фотонных кристаллов" за создание атмосферы и помощь, без которых работа была бы практически неосуществима.

Литература

1. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.* Electric-field effect in atomically thin carbon films // *Science*. — 2004. — Vol. 306. — P. 666. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VMT-4P06CNY-2/2/9c7061f4520990404ae53f09d29f33db>.
2. *Neto A. H. Castro, Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K.* The electronic properties of graphene // *Rev. Mod. Phys.* — 2009. — Vol. 81. — P. 109.
3. *Geim A. K., Novoselov K. S.* The rise of graphene // *Nature Mat.* — 2007. — Vol. 6. — Pp. 183–191.
4. *Katsnelson M. I.* Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene // *Eur. Phys. J.* — 2006. — Vol. 51. — Pp. 157–160.
5. *Novoselov K. S., and S. V. Morozov A. K. Geim, Jiang D., Katsnelson M. I., Grigorieva I. V., Dubonos S. V., Firsov A. A.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene // *Nature*. — 2005. — Vol. 438. — Pp. 197–200.
6. *Zhang Y., Tan Y., Stormer H. L., Kim Philip.* Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene // *Nature*. — 2005. — Vol. 438. — Pp. 201–204.
7. *Novoselov K. S., McCann E., Morozov S. V., Fal'ko V. I., Katsnelson M. I., Zeitler U., Jiang1 D., Schedin F., Geim A. K.* Unconventional quantum hall effect and berry's phase of 2π in bilayer graphene // *Nature Phys.* — 2006. — Vol. 2. — Pp. 177–180.
8. *Katsnelson M. I., Novoselov K. S., Geim A. K.* Chiral tunneling and klein paradox in graphene // *Nature Phys.* — 2006. — Vol. 2. — Pp. 620–625.

9. *Bolotin K. I., Sikes K. J., Jiang Z., Klima M., Fudenberg G., Hone J., Kim P., Stormer H.L.* Ultrahigh electron mobility in suspended graphene // *Solid State Comm.* — 2008. — Vol. 146. — Pp. 141–145.
10. *Nair R. R., Blake P., Grigorenko A.N., Novoselov K. S., J.T.Booth, Stauber T., R.Peres N. M., Geim A. K.* Fine structure constant defines visual transparency of graphene // *Science.* — 2008. — Vol. 320, no. 5881. — P. 1308.
11. Experimental review of graphene / D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger et al. // *ISRN Condensed Matter Physics.* — 2012. — Vol. 2012.
12. *Crassee I., Levallois J., Walter A. L., Ostler M., Bostwick A., Rotenberg E., Seyller T., van der Marel D., Kuzmenko A. B.* Giant faraday rotation in single- and multilayer graphene // *Nature.* — 2011. — Vol. 7. — Pp. 48–51.
13. *Dean J. J., van Driel H. M.* Graphene and few-layer graphite probed by second-harmonic generation: Theory and experiment // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Sep. — Vol. 82, no. 12. — P. 125411.
14. *Shen Y. R.* Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation // *Nature.* — 1989. — Vol. 337. — Pp. 519 – 525.
15. *Kurhgin J. B.* Current induced second harmonic generation in semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 67. — P. 1113.
16. *Акцунетров О. А., Бессонов В. О., Федянин А. А., Вальднер В. О.* Генерация в кремнии отраженной второй гармоники, индуцированной постоянным током // *Письма в ЖЭТФ.* — 2009. — Vol. 89. — Pp. 64–69.
17. *Bernevig B. Andrei, Hughes Taylor L., Zhang Shou-Cheng.* Quantum spin hall effect and topological phase transition in hgte quantum wells // *Science.* — 2006. — Vol. 314, no. 5806. — Pp. 1757–1761. <http://science.sciencemag.org/content/314/5806/1757>.
18. *König Markus, Wiedmann Steffen, Brüne Christoph, Roth Andreas, Buhmann Hartmut, Molenkamp Laurens W., Qi Xiao-Liang,*

- Zhang Shou-Cheng*. Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells // *Science*. — 2007. — Vol. 318, no. 5851. — Pp. 766–770. <http://science.sciencemag.org/content/318/5851/766>.
19. *Kane C. L., Mele E. J.* Z_2 topological order and the quantum spin hall effect // *Phys. Rev. Lett.* — 2005. — Sep. — Vol. 95. — P. 146802. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.95.146802>.
 20. *Hasan M. Z., Kane C. L.* Colloquium : Topological insulators // *Rev. Mod. Phys.* — 2010. — Nov. — Vol. 82. — Pp. 3045–3067. <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.3045>.
 21. *Hsieh D., Mahmood F., McIver J. W., Gardner D. R., Lee Y. S., Gedik N.* Selective probing of photoinduced charge and spin dynamics in the bulk and surface of a topological insulator // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Aug. — Vol. 107. — P. 077401. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.077401>.
 22. *Qi Xiao-Liang, Zhang Shou-Cheng*. Topological insulators and superconductors // *Rev. Mod. Phys.* — 2011. — Oct. — Vol. 83. — Pp. 1057–1110. <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.83.1057>.
 23. *Lee Alex Taekyung, Han Myung Joon, Park Kyungwha*. Magnetic proximity effect and spin-orbital texture at the $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{EuS}$ interface // *Phys. Rev. B*. — 2014. — Oct. — Vol. 90. — P. 155103. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.155103>.
 24. Proximity induced high-temperature magnetic order in topological insulator - ferrimagnetic insulator heterostructure / M. Lang, M. Montazeri, M. C. Onbasli, X. Kou, Y. Fan, P. Upadhyaya, K. Yao, F. Liu, Y. Jiang et al. // *Nano Letters*. — 2014. — Vol. 14, no. 6. — Pp. 3459–3465. — PMID: 24844837. <http://dx.doi.org/10.1021/nl500973k>.
 25. *Fu Liang, Kane C. L.* Superconducting proximity effect and majorana fermions at the surface of a topological insulator // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Mar. — Vol. 100. — P. 096407. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.096407>.
 26. *Bovensiepen U., Kirchmann P.S.* Elementary relaxation processes investigated by femtosecond photoelectron spectroscopy of two-dimensional ma-

- terials // *Laser & Photonics Reviews*. — 2012. — Vol. 6, no. 5. — Pp. 589–606. <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.201000035>.
27. *W. McIver J., Hsieh D., Steinberg H., Jarillo-Herrero P., Gedik N.* Control over topological insulator photocurrents with light polarization // *Nat Nano*. — 2012. — Feb. — Vol. 7, no. 2. — Pp. 96–100. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2011.214>.
28. *Kastl Christoph, Karnetzky Christoph, Karl Helmut, Holleitner Alexander W.* Ultrafast helicity control of surface currents in topological insulators with near-unity fidelity // *Nat Commun*. — 2015. — Mar. — Vol. 6. — Article. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms7617>.
29. *Hsieh D., McIver J. W., Torchinsky D. H., Gardner D. R., Lee Y. S., Gedik N.* Nonlinear optical probe of tunable surface electrons on a topological insulator // *Phys. Rev. Lett*. — 2011. — Feb. — Vol. 106. — P. 057401. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.057401>.
30. *Misochko O. V., Flock J., Dekorsy T.* Polarization dependence of coherent phonon generation and detection in the three-dimensional topological insulator Bi_2Te_3 // *Phys. Rev. B*. — 2015. — May. — Vol. 91. — P. 174303. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.174303>.
31. *Шен И. Р.* Принципы нелинейной оптики. — М.: НАУКА, 1989.
32. *Bloembergen N., Pershan P. S.* Light waves at the boundary of nonlinear media // *Phys. Rev*. — 1962. — Vol. 128. — Pp. 606–622.
33. *Lee C. H., Chang R. K., Bloembergen N.* Nonlinear electroreflectance in silicon and silver // *Phys. Rev. Lett*. — 1967. — Jan. — Vol. 18, no. 5. — Pp. 167–170.
34. *Акципетров О.А., Мишина Е.Д.* Нелинейно-оптическое электроотражение в германии и кремнии // *ДАН СССР*. — 1984. — Vol. 274. — Pp. 62–65.
35. *Акципетров О.А., Баранова И.М., Григорьева Л.В., Евтюхов К.Н., Мишина Е.Д., Мурзина Т.В., Черный И.В.* Генерация второй гармоники на границе раздела полупроводник-электролит и исследование поверхности кремния методом нелинейного

- электроотражения // *Квантовая электроника*. — 1991. — Vol. 18. — Pp. 854–859.
36. *Aktsipetrov O.A., Fedyanin A.A., Golovkina V.N., Murzina T.V.* Optical second harmonic generation induced by a dc electric field at the si-sio₂ interface // *Opt. Lett.* — 1994. — Vol. 19. — Pp. 1450–1452.
37. *Aktsipetrov O.A., Fedyanin A.A., Mishina E.D., Rubtsov A.N., Has-selt C.W., Devillers M.A.C., Rasing Th.* Dc-electric-field-induced second harmonic generation in si(111)-sio₂-cr metal-oxide-semiconductor structures // *Phys. Rev. B*. — 1996. — Vol. 54. — Pp. 1825–1832.
38. Dc-electric-field-induced and low-frequency electromodulation second harmonic generation spectroscopy of si(001)-sio₂ interfaces / O. Aktsipetrov, A. Fedyanin, A. Melnikov, E. Mishina, A. Rubtsov, M. Anderson, P. Wilson, M. Beek, X. Hu et al. // *Phys. Rev. B*. — 1999. — Vol. 60. — P. 8924.
39. *G.Lupke, Meyer C., Ohlhoff C., Kurz H.* Optical second harmonic generation as a probe of electric-field-induced perturbation of centrosymmetric media // *Opt. Lett.* — 1999. — Vol. 20. — Pp. 1997–1999.
40. *Ohlhoff C., G.Lupke, Meyer C., Kurz H.* Static and high-frequency electric fields in silicon mos and ms structures probed by optical second harmonic generation // *Phys. Rev. B*. — 1997. — Vol. 55. — Pp. 4596–4606.
41. *Tom H.W.K., Heinz T.F., Shen Y.R.* Second-harmonic reflection from silicon surfaces and its relation to structural symmetry // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 51. — Pp. 1983–1986.
42. *Dadap J.I., Hu X.F., Anderson M.H., Downer M.C., Lowell J.K., Aktsipetrov O.A.* Optical second-harmonic electroreflectance spectroscopy of a si(001) metal-oxide-semiconductor structure // *Phys. Rev. B*. — 1996. — Vol. 53. — Pp. R7607–R7609.
43. *Daum W., Krause H.-J., Reichel U., Ibach H.* Identification of strained silicon layers at si-sio₂ interfaces and clean si surfaces by nonlinear optical spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 1993. — Vol. 71. — Pp. 1234–1237.
44. *Диденко Н.В.* Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук: Гиперрэлеевское рассеяние света в пространственно-неоднородных пленках. — Москва, 2002.

45. *Aktsipetrov O.A., Nikulin A.A., Murzina T.V., Khomutov G.B., Rasing Th.* Hyper-Rayleigh scattering in Gd-containing Langmuir-Blodgett superstructures // *JOSA*. — 2000. — Vol. 17(1). — P. 562.
46. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes / K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong // *Nature*. — 2009. — Vol. 457. — Pp. 706–710.
47. *Emtsev K. V., Speck F., Seyller Th., Ley L., Riley J. D.* Interaction, growth, and ordering of epitaxial graphene on sic0001 surfaces: A comparative photoelectron spectroscopy study // *Phys. Rev. B*. — 2008. — Apr. — Vol. 77, no. 15. — P. 155303.
48. *Salaoru T. A., Woodward Jonathan R.* Rapid rise time pulsed magnetic field circuit for pump-probe field effect studies // *Review of Scientific Instruments*. — 2007. — Vol. 78, no. 3. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/rsi/78/3/10.1063/1.2713434>.
49. *Kozhushko Victor V., Hess Peter.* Laser-induced focused ultrasound for nondestructive testing and evaluation // *Journal of Applied Physics*. — 2008. — Vol. 103, no. 12. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/103/12/10.1063/1.2939565>.
50. *Yoshida Shoji, Aizawa Yuta, Wang Zi-han, Oshima Ryuji, Mera Yutaka, Matsuyama Eiji, Oigawa Haruhiro, Takeuchi Osamu, Shigekawa Hide-mi.* Probing ultrafast spin dynamics with optical pump-probe scanning tunnelling microscopy // *Nat Nano*. — 2014. — Aug. — Vol. 9, no. 8. — Pp. 588–593. — Letter. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2014.125>.
51. *Miyamoto Tatsuya, Yada Hiroyuki, Yamakawa Hiromichi, Okamoto Hiroshi.* Ultrafast modulation of polarization amplitude by terahertz fields in electronic-type organic ferroelectrics // *Nat Commun*. — 2013. — Oct. — Vol. 4. — Article. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3586>.
52. *George Paul A., Strait Jared, Dawlaty Jahan, Shivaraman Shriram, Chandrashekar Mvs, Rana Farhan, Spencer Michael G.* Ultrafast optical-pump terahertz-probe spectroscopy of the carrier relaxation and recombination dynamics in epitaxial graphene // *Nano Let-*

- ters.* — 2008. — Vol. 8, no. 12. — Pp. 4248–4251. — PMID: 18989983.
<http://dx.doi.org/10.1021/nl8019399>.
53. Molecular dissociative ionization and wave-packet dynamics studied using two-color xuv and ir pump-probe spectroscopy / F. Kelkensberg, C. Lefebvre, W. Siu, O. Ghafur, T. T. Nguyen-Dang, O. Atabek, A. Keller, V. Serov, P. Johnsson et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — Sep. — Vol. 103. — P. 123005. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.123005>.
54. The x-ray pump-probe instrument at the linac coherent light source / M. Chollet, R. Alonso-Mori, M. Cammarata, D. Damiani, J. Defever, J. T. Delor, Y. Feng, J. M. Glowacki, J. B. Langton et al. // *Journal of Synchrotron Radiation.* — 2015. — Vol. 22, no. 3. — Pp. 503–507. <http://dx.doi.org/10.1107/S1600577515005135>.
55. *Yoneda Hitoki, Morikami Hidetoshi, Ueda Ken-ichi, More Richard M.* Ultrashort-pulse laser ellipsometric pump-probe experiments on gold targets // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — Aug. — Vol. 91. — P. 075004. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.075004>.
56. *Ruzicka Brian A., Werake Lalani K., Samassekou Hassana, Zhao Hui.* Ambipolar diffusion of photoexcited carriers in bulk GaAs // *Applied Physics Letters.* — 2010. — Vol. 97, no. 26. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/26/10.1063/1.3533664>.
57. *Oguri Katsuya, Tsunoi Takanobu, Kato Keiko, Nakano Hidetoshi, Nishikawa Tadashi, Tateno Kouta, Sogawa Tetsuomi, Gotoh Hideki.* Dynamical observation of photo-dember effect on semi-insulating GaAs using femtosecond core-level photoelectron spectroscopy // *Applied Physics Express.* — 2015. — Vol. 8, no. 2. — P. 022401. <http://stacks.iop.org/1882-0786/8/i=2/a=022401>.
58. *Ziaja Beata, Medvedev Nikita, Tkachenko Victor, Maltezopoulos Theophilos, Wurth Wilfried.* Time-resolved observation of band-gap shrinking and electron-lattice thermalization within x-ray excited gallium arsenide // *Scientific Reports.* — 2015. — Dec. — Vol. 5. — Pp. 18068 EP —. — Article. <http://dx.doi.org/10.1038/srep18068>.

59. *Chang Y.-M., Hong Y.-L., Gwo S.* Direct probe of the built-in electric field of mg-doped a-plane wurtzite inn surfaces with time-resolved electric-field-induced second harmonic generation // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 93, no. 13. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/93/13/10.1063/1.2979238>.
60. *Kirilyuk Andrei, Kimel Alexey V., Rasing Theo.* Ultrafast optical manipulation of magnetic order // *Rev. Mod. Phys.* — 2010. — Sep. — Vol. 82. — Pp. 2731–2784. <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.82.2731>.
61. *Edwards D M, Hertz J A.* Electron-magnon interactions in itinerant ferromagnetism. ii. strong ferromagnetism // *Journal of Physics F: Metal Physics*. — 1973. — Vol. 3, no. 12. — P. 2191. <http://stacks.iop.org/0305-4608/3/i=12/a=019>.
62. *Elliott R. J.* Theory of the effect of spin-orbit coupling on magnetic resonance in some semiconductors // *Phys. Rev.* — 1954. — Oct. — Vol. 96. — Pp. 266–279. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.96.266>.
63. *Kimel A. V., Kirilyuk A., Usachev P. A., Pisarev R. V., Balbashov A. M., Rasing Th.* Ultrafast non-thermal control of magnetization by instantaneous photomagnetic pulses // *Nature*. — 2005. — Jun. — Vol. 435, no. 7042. — Pp. 655–657. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03564>.
64. *Jiang Yunshan, Li Xiangping, Gu Min.* Generation of sub-diffraction-limited pure longitudinal magnetization by the inverse faraday effect by tightly focusing an azimuthally polarized vortex beam // *Opt. Lett.* — 2013. — Aug. — Vol. 38, no. 16. — Pp. 2957–2960. <http://ol.osa.org/abstract.cfm?URI=ol-38-16-2957>.
65. *Yan Yong-Xin, Nelson Keith A.* Impulsive stimulated light scattering. i. general theory // *The Journal of Chemical Physics*. — 1987. — Vol. 87, no. 11. — Pp. 6240–6256. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/87/11/10.1063/1.453733>.
66. *Cheng T. K., Vidal J., Zeiger H. J., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S., Ippen E. P.* Mechanism for displacive excitation of coherent phonons in sb, bi, te, and ti2o3 // *Applied*

- Physics Letters.* — 1991. — Vol. 59, no. 16. — Pp. 1923–1925.
<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/59/16/10.1063/1.106187>.
67. *Zeiger H. J., Vidal J., Cheng T. K., Ippen E. P., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S.* Theory for displacive excitation of coherent phonons // *Phys. Rev. B.* — 1992. — Jan. — Vol. 45. — Pp. 768–778.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.768>.
68. *Dekorsy T., Pfeifer T., Kütt W., Kurz H.* Subpicosecond carrier transport in gaas surface-space-charge fields // *Phys. Rev. B.* — 1993. — Feb. — Vol. 47. — Pp. 3842–3849. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.3842>.
69. *Boschetto D., Gamaly E. G., Rode A. V., Luther-Davies B., Glijer D., Garl T., Albert O., Rousse A., Etchepare J.* Small atomic displacements recorded in bismuth by the optical reflectivity of femtosecond laser-pulse excitations // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Jan. — Vol. 100. — P. 027404.
<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.100.027404>.
70. *Кардона М.* Основы физики полупроводников / Под ред. Захарче-ни. — 3 изд. — М.:ФИЗМАТЛИТ, 2002.
71. *Chang Yu-Ming, Xu Li, Tom Harry W.K.* Coherent phonon spectroscopy of gaas surfaces using time-resolved second-harmonic generation // *Chemical Physics.* — 2000. — Vol. 251, no. 1–3. — Pp. 283 – 308.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010499003067>.
72. *Wallace P. R.* The band theory of graphite // *Phys. Rev.* — 1947. — May. — Vol. 71, no. 9. — Pp. 622–634.
73. *Geim A. K.* Graphene: Status and prospects // *Science.* — 2009. — Vol. 324. — P. 1530.
74. *Chen Z., Lin Y.-M., Rooks M. J., Avouris P.* Graphene nano-ribbon electronics // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* — 2007. — Vol. 40, no. 2. — Pp. 228 – 232. — International Symposium on Nanometer-Scale Quantum Physics. <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6VMT-4P06CNY-2/2/9c7061f4520990404ae53f09d29f33db>.

75. *Weber J. W., Calado V. E., van de Sanden M. C. M.* Optical constants of graphene measured by spectroscopic ellipsometry // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 97, no. 9. — P. 091904. <http://link.aip.org/link/?APL/97/091904/1>.
76. Raman spectrum of graphene and graphene layers / A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov et al. // *Phys. Rev. Lett.* — 2006. — Oct. — Vol. 97, no. 18. — P. 187401.
77. *Feng M., Zhan H., Chen Y.* Nonlinear optical and optical limiting properties of graphene families // *Appl. Phys. Lett.* — 2010. — Vol. 96.
78. *Bao Q., Zhang H., Wang Y., Ni Z., Yan Y., Shen Z. X., Loh K. P., Tang D. Y.* Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers // *Adv. Funct. Mater.* — 2009. — Vol. 19. — Pp. 3077–3083.
79. *Blake P., Hill E. W., Neto A. H. Castro, Novoselov K. S., Jiang D., Yang R., Booth T. J., Geim A. K.* Making graphene visible // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 91. — P. 063124.
80. *Abergel D. S. L., Russell A., Fal'ko V. I.* Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 91. — P. 063125.
81. *Reina A., Xiaoting J., Ho J., Nezich D., Son H., Bulovic V., Dresselhaus M. S., Kong J.* Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition // *Nano Letters.* — 2009. — Vol. 9, no. 1. — Pp. 30–35. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl801827v>.
82. *Lopes dos Santos J. M. B., Peres N. M. R., Castro Neto A. H.* Graphene bilayer with a twist: Electronic structure // *Phys. Rev. Lett.* — 2007. — Dec. — Vol. 99, no. 25. — P. 256802.
83. *Guinea F., Castro Neto A. H., Peres N. M. R.* Electronic states and Landau levels in graphene stacks // *Phys. Rev. B.* — 2006. — Jun. — Vol. 73, no. 24. — P. 245426.
84. *Berry M. V.* Quantal phase factors accompanying adiabatic changes // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences.* — 1984. — Vol. 392, no. 1802. — Pp. 45–57. <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/392/1802/45>.

85. *Thouless D. J., Kohmoto M., Nightingale M. P., den Nijs M.* Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential // *Phys. Rev. Lett.* — 1982. — Aug. — Vol. 49. — Pp. 405–408. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.405>.
86. *Zhang Haijun, Liu Chao-Xing, Qi Xiao-Liang, Dai Xi, Fang Zhong, Zhang Shou-Cheng.* Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single dirac cone on the surface // *Nat Phys.* — 2009. — Jun. — Vol. 5, no. 6. — Pp. 438–442. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1270>.
87. *Moore Joel.* Topological insulators: The next generation // *Nat Phys.* — 2009. — Jun. — Vol. 5, no. 6. — Pp. 378–380. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1294>.
88. *Dzero Maxim, Sun Kai, Galitski Victor, Coleman Piers.* Topological kondo insulators // *Phys. Rev. Lett.* — 2010. — Mar. — Vol. 104. — P. 106408. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.106408>.
89. *Fu Liang.* Topological crystalline insulators // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Mar. — Vol. 106. — P. 106802. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.106802>.
90. *Cayssol Jérôme, Dóra Balázs, Simon Ferenc, Moessner Roderich.* Floquet topological insulators // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters.* — 2013. — Vol. 7, no. 1-2. — Pp. 101–108. <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201206451>.
91. Discovery of a weyl fermion semimetal and topological fermi arcs / S.-Y. Xu, I. Belopolski, N. Alidoust, M. Neupane, G. Bian, C. Zhang, R. Sankar, G. Chang, Z. Yuan et al. // *Science.* — 2015. <http://science.sciencemag.org/content/early/2015/07/15/science.aaa9297>.
92. *Hong Seung Sae, Cha Judy J., Kong Desheng, Cui Yi.* Ultra-low carrier concentration and surface-dominant transport in antimony-doped Bi_2Se_3 topological insulator nanoribbons // *Nat Commun.* — 2012. — Mar. — Vol. 3. — P. 757. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1771>.
93. Gate-controlled surface conduction in Na -doped Bi_2Te_3 topological insulator nanoplates / Y. Wang, F. Xiu, L. Cheng, L. He, M. Lang, J. Tang,

- X. Kou, X. Yu, X. Jiang et al. // *Nano Letters*. — 2012. — Vol. 12, no. 3. — Pp. 1170–1175. — PMID: 22313251. <http://dx.doi.org/10.1021/nl202920p>.
94. Tunable dirac cone in the topological insulator Bi_2SbTe_3 / T. Arakane, T. Sato, S. Souma, K. Kosaka, K. Nakayama, M. Komatsu, T. Takahashi, Z. Ren, K. Segawa, Y. Ando // *Nat Commun*. — 2012. — Jan. — Vol. 3. — P. 636. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms1639>.
95. Observation of topological surface state quantum hall effect in an intrinsic three-dimensional topological insulator / Y. Xu, I. Miotkowski, C. Liu, J. Tian, H. Nam, N. Alidoust, J. Hu, C.-K. Shih, M. Z. Hasan, Y. P. Chen // *Nat Phys*. — 2014. — Dec. — Vol. 10, no. 12. — Pp. 956–963. — Article. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys3140>.
96. Experimental observation of the quantum anomalous hall effect in a magnetic topological insulator / C.-Z. Chang, J. Zhang, X. Feng, J. Shen, Z. Zhang, M. Guo, K. Li, Y. Ou, P. Wei et al. // *Science*. — 2013. — Vol. 340, no. 6129. — Pp. 167–170. <http://science.sciencemag.org/content/340/6129/167>.
97. Hedgehog spin texture and berry's phase tuning in a magnetic topological insulator / S.-Y. Xu, M. Neupane, C. Liu, D. Zhang, A. Richardella, L. Andrew Wray, N. Alidoust, M. Leandersson, T. Balasubramanian et al. // *Nat Phys*. — 2012. — Aug. — Vol. 8, no. 8. — Pp. 616–622. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys2351>.
98. *Oroszlány László, Cortijo Alberto*. Gap generation in topological insulator surface states by nonferromagnetic magnets // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Nov. — Vol. 86. — P. 195427. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.195427>.
99. *Qi Xiao-Liang, Li Rundong, Zang Jiadong, Zhang Shou-Cheng*. Inducing a magnetic monopole with topological surface states // *Science*. — 2009. — Vol. 323, no. 5918. — Pp. 1184–1187. <http://science.sciencemag.org/content/323/5918/1184>.
100. *Karch A*. Electric-magnetic duality and topological insulators // *Phys. Rev. Lett*. — 2009. — Oct. — Vol. 103. — P. 171601. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.171601>.

101. *Nomura Kentaro, Nagaosa Naoto.* Electric charging of magnetic textures on the surface of a topological insulator // *Phys. Rev. B.* — 2010. — Oct. — Vol. 82. — P. 161401. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.161401>.
102. *Efimkin D.K., Lozovik Yu.E., Sokolik A.A.* Spin-plasmons in topological insulator // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* — 2012. — Vol. 324, no. 21. — Pp. 3610 – 3612. — Fifth Moscow international symposium on magnetism. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885312001990>.
103. *Ueda Hiroaki T., Takeuchi Akihito, Tataru Gen, Yokoyama Takehito.* Topological charge pumping effect by the magnetization dynamics on the surface of three-dimensional topological insulators // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Mar. — Vol. 85. — P. 115110. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.115110>.
104. Spin-transfer torque generated by a topological insulator / A. R. Mellnik, J. S. Lee, A. Richardella, J. L. Grab, P. J. Mintun, M. H. Fischer, A. Vaezi, A. Manchon, E.-A. Kim et al. // *Nature.* — 2014. — Jul. — Vol. 511, no. 7510. — Pp. 449–451. — Letter. <http://dx.doi.org/10.1038/nature13534>.
105. Observation of unconventional quantum spin textures in topological insulators / D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, A. Pal, J. H. Dil, J. Osterwalder, F. Meier, G. Bihlmayer et al. // *Science.* — 2009. — Vol. 323, no. 5916. — Pp. 919–922. <http://science.sciencemag.org/content/323/5916/919>.
106. *Wang Y. H., Hsieh D., Pilon D., Fu L., Gardner D. R., Lee Y. S., Gedik N.* Observation of a warped helical spin texture in Bi_2Se_3 from circular dichroism angle-resolved photoemission spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* — 2011. — Nov. — Vol. 107. — P. 207602. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.107.207602>.
107. Ultrafast surface carrier dynamics in the topological insulator Bi_2Te_3 / M. Hajlaoui, E. Papalazarou, J. Mauchain, G. Lantz, N. Moisan, D. Boschetto, Z. Jiang, I. Miotkowski, Y. P. Chen et al. // *Nano Letters.* — 2012. — Vol. 12, no. 7. — Pp. 3532–3536. — PMID: 22658088. <http://dx.doi.org/10.1021/nl301035x>.

108. A tunable topological insulator in the spin helical dirac transport regime / D. Hsieh, Y. Xia, D. Qian, L. Wray, J. H. Dil, F. Meier, J. Osterwalder, L. Patthey, J. G. Checkelsky et al. // *Nature*. — 2009. — Aug. — Vol. 460, no. 7259. — Pp. 1101–1105. <http://dx.doi.org/10.1038/nature08234>.
109. *Glinka Yuri D., Babakiray Sercan, Johnson Trent A., Holcomb Mikel B., Lederman David*. Resonance-type thickness dependence of optical second-harmonic generation in thin films of the topological insulator Bi_2Se_3 // *Phys. Rev. B*. — 2015. — May. — Vol. 91. — P. 195307. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.195307>.
110. *Kumar Nardeep, Ruzicka Brian A., Butch N. P., Syers P., Kirshenbaum K., Paglione J., Zhao Hui*. Spatially resolved femtosecond pump-probe study of topological insulator bi_2se_3 // *Phys. Rev. B*. — 2011. — Jun. — Vol. 83. — P. 235306. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.235306>.
111. *Wu Alexander Q., Xu Xianfan, Venkatasubramanian Rama*. Ultrafast dynamics of photoexcited coherent phonon in bi_2te_3 thin films // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 92, no. 1. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/92/1/10.1063/1.2829604>.
112. *Wang Yaguo, Guo Liang, Xu Xianfan, Pierce Jonathan, Venkatasubramanian Rama*. Origin of coherent phonons in bi_2te_3 excited by ultrafast laser pulses // *Phys. Rev. B*. — 2013. — Aug. — Vol. 88. — P. 064307. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.064307>.
113. *Flock J., Dekorsy T., Misochko O.V.* Coherent lattice dynamics of the topological insulator bi_2te_3 probed by ultrafast spectroscopy // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Jul. — Vol. 105, no. 1. — P. 0119020119024.
114. *Richter W., Becker C. R.* A raman and far-infrared investigation of phonons in the rhombohedral $\text{v}_2\text{-vi}_3$ compounds bi_2te_3 , bi_2se_3 , sb_2te_3 and $\text{bi}_2(\text{telxsex})_3$ ($0 < x < 1$), $(\text{bi}_1\text{ysby})_2\text{te}_3$ ($0 < y < 1$) // *physica status solidi (b)*. — 1977. — Vol. 84, no. 2. — P. 619628. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.2220840226>.
115. *Kamaraju N., Kumar Sunil, Sood A. K.* Temperature-dependent chirped coherent phonon dynamics in bi_2te_3 using high-intensity femtosecond

- laser pulses // *EPL (Europhysics Letters)*. — 2010. — Vol. 92, no. 4. — P. 47007. <http://stacks.iop.org/0295-5075/92/i=4/a=47007>.
116. *Melnikov A. V., Nikulin A. A., Aktsipetrov O. A.* Hyper-rayleigh scattering by inhomogeneous thin films of $\text{pb}_x(\text{zr}_{0.53}\text{ti}_{0.47})\text{o}_3$: disorder effects // *Phys. Rev. B*. — 2003. — Apr. — Vol. 67. — P. 134104. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.134104>.
117. *Zhang Yuanbo, Brar Victor W., Girit Caglar, Zettl Alex, Crommie Michael F.* Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene // *Nat Phys*. — 2009. — Oct. — Vol. 5, no. 10. — Pp. 722–726. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1365>.
118. *Koos D. A., Shannon V. L., Richmond G. L.* Surface-dipole and electric-quadrupole contributions to anisotropic second-harmonic generation from noble-metal surfaces // *Phys. Rev. B*. — 1993. — Feb. — Vol. 47. — Pp. 4730–4734. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.4730>.
119. *Koenig Steven P., Boddeti Narasimha G., Dunn Martin L., Bunch J. Scott.* Ultrastrong adhesion of graphene membranes // *Nature*. — 2011. — Vol. 6. — Pp. 543–546.
120. *Kumar Pradeep, Maydykovskiy A. I., Levy Miguel, Dubrovin N. V., Aktsipetrov O. A.* Second harmonic generation study of internally-generated strain in bismuth-substituted iron garnet films // *Opt. Express*. — 2010. — Jan. — Vol. 18, no. 2. — Pp. 1076–1084. <http://www.opticsexpress.org/abstract.cfm?URI=oe-18-2-1076>.
121. *Chen C. K., de Castro A. R. B., Shen Y. R.* Surface-enhanced second-harmonic generation // *Phys. Rev. Lett.* — 1981. — Jan. — Vol. 46. — Pp. 145–148. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.46.145>.
122. *Мутрюковский С.А.* Дипломная работа на тему: Генерация второй гармоники в планарных структурах Au/Co/Si. — Москва, 2010.
123. *Khomyakov P. A., Starikov A. A., Brocks G., Kelly P. J.* Nonlinear screening of charges induced in graphene by metal contacts // *Phys. Rev. B*. — 2010. — Sep. — Vol. 82, no. 11. — P. 115437.

124. Guo Beidou, Liu Qian, Chen Erdan, Zhu Hewei, Fang Liang, Gong Jian Ru. Controllable n-doping of graphene // *Nano Letters*. — 2010. — Vol. 10, no. 12. — Pp. 4975–4980. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl103079j>.
125. Schaffler F., Absreiter G. Electric-field-induced raman scattering: Resonance, temperature, and screening effects // *Phys. Rev. B*. — 1986. — September. — Vol. 34, no. 6. — Pp. 4017–4023.
126. Scholz M. R., Sánchez-Barriga J., Marchenko D., Varykhalov A., Volykhov A., Yashina L. V., Rader O. Intact dirac cone of bi₂te₃ covered with a monolayer fe // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. — 2013. — Vol. 7, no. 1-2. — Pp. 139–141. <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201206469>.
127. Sobolev V. V., Shutov S. D., Popov Yu. V., Shestatskii S. N. Reflectivity spectra of the rhombohedral crystals bi₂te₃, bi₂se₃, and sb₂te₃ over the range from 0.7 to 12.5 ev // *physica status solidi (b)*. — 1968. — Vol. 30, no. 1. — Pp. 349–355. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.19680300141>.
128. Misochko O. V., Lebedev M. V. Fano interference at the excitation of coherent phonons: Relation between the asymmetry parameter and the initial phase of coherent oscillations // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. — 2015. — Vol. 120, no. 4. — Pp. 651–663. <http://dx.doi.org/10.1134/S1063776115020168>.
129. Jia Lin, Ma Weigang, Zhang Xing. Ultrafast carrier dynamics in polycrystalline bismuth telluride nanofilm // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 104, no. 24. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/104/24/10.1063/1.4884941>.
130. Allen Philip B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals // *Phys. Rev. Lett.* — 1987. — Sep. — Vol. 59. — Pp. 1460–1463. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.59.1460>.
131. Shoemaker G. E., Rayne J. A., Ure R. W. Specific heat of n- and p-type bi₂te₃ from 1.4 to 90°k // *Phys. Rev.* — 1969. — Sep. — Vol. 185. — Pp. 1046–1056. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.185.1046>.

132. *Frey Bradley J, Leviton Douglas B, Madison Timothy J.* Temperature-dependent refractive index of silicon and germanium // SPIE Astronomical Telescopes+ Instrumentation / International Society for Optics and Photonics. — 2006. — Pp. 62732J–62732J.
133. Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional limit / Y. Zhang, K. He, C.-Z. Chang, C.-L. Song, L.-L. Wang, X. Chen, J.-F. Jia, Z. Fang, X. Dai et al. // *Nat Phys.* — 2010. — Aug. — Vol. 6, no. 8. — Pp. 584–588. <http://dx.doi.org/10.1038/nphys1689>.
134. *Sigmund Peter.* Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* — 1987. — Vol. 27, no. 1. — Pp. 1 – 20. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X87900048>.
135. *Murzina T. V., Fedyanin A. A., Misuryaev T. V., Khomutov G. B., Aktsipetrov O. A.* Role of optical interference effects in the enhancement of magnetization-induced second-harmonic generation // *Applied Physics B.* — 1999. — Vol. 68, no. 2-3. — Pp. 537–543.
136. *Bykov Anton Y., Murzina Tatiana V., Olivier Nicolas, Wurtz Gregory A., Zayats Anatoly V.* Coherent lattice dynamics in topological insulator Bi_2Te_3 probed with time-resolved optical second-harmonic generation // *Phys. Rev. B.* — 2015. — Aug. — Vol. 92. — P. 064305. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.064305>.
137. *Bykov Anton Y., Rusakov Pavel S., Obraztsova Elena D., Murzina Tatiana V.* Probing structural inhomogeneity of graphene layers via nonlinear optical scattering // *Opt. Lett.* — 2013. — Nov. — Vol. 38. — Pp. 4589–4592.
138. *Bykov Anton Y., Murzina Tatiana V., Rybin Maxim G., Obraztsova Elena D.* Second harmonic generation in multilayer graphene induced by direct electric current // *Phys. Rev. B.* — 2012. — Mar. — Vol. 85. — P. 121413. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.85.121413>.
139. *Misochko O.V., Melnikov A.A., Chekalin S.V., Bykov A.Yu.* Features of coherent phonons of the strong topological insulator Bi_2Te_3 //

JETP Letters. — 2015. — Vol. 102, no. 4. — Pp. 235–241.
<http://dx.doi.org/10.1134/S0021364015160080>.