

На правах рукописи

Быков Антон Юрьевич

**Оптические и нелинейно-оптические эффекты
в наноматериалах с линейным электронным
спектром**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре квантовой электроники физического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Мурзина Татьяна Владимировна

Официальные оппоненты: **Тарасенко Сергей Анатольевич**,
доктор физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ведущий научный сотрудник.

Мелентьев Павел Николаевич,
кандидат физико-математических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт спектроскопии Российской академии наук (ИСАН), ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук.

Защита состоится «13» ОКТАБРЯ 2016 г. в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 501.001.31 при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, дом 1, стр. 62, корпус нелинейной оптики, аудитория им. С.А. Ахманова.

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций Научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д.27) на сайте Физического Факультета МГУ имен М.В. Ломоносова <http://phys.msu.ru/rus/research/disser/sovets-D501-001-31> и на сайте диссертационного совета http://istina.msu.ru/dissertation_councils/councils/387244/

Автореферат разослан « _____ » 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
501.001.31, к.ф.-м.н.

Коновко Андрей Андреевич

Общая характеристика работы

Диссертационная работа посвящена экспериментальному исследованию особенностей 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. В многослойном графене методами измерения гиперрэлеевского рассеяния света и микроскопии второй гармоники (ВГ) исследована структурная неоднородность, с помощью метода спектроскопии ВГ обнаружено усиление генерации ВГ в присутствии постоянного электрического тока. В кристаллах Bi_2Te_3 исследовалась динамика линейного оптического отклика на пикосекундных масштабах времени при азотных температурах и накачке в инфракрасной области спектра, обнаружено эффективное возбуждение четырех рамановски-активных когерентных фононных мод в данных условиях. В тонких пленках Bi_2Te_3 исследовалась динамика квадратичного нелинейно-оптического отклика в пикосекундном временном диапазоне, обнаружено когерентное возбуждение ИК-активных объемных и поверхностной фононных мод и вклад различных электронных процессов.

Основные результаты работы опубликованы в статьях [1-4] и доложены на конференциях [5-11].

Актуальность работы Исследование графена - двумерной аллотропной модификации углерода, образованной одним или несколькими монослоями атомов углерода, соединенных посредством sp^2 гибридных 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, с другой - достигнутым на настоящий момент высоким качеством получаемых образцов, открывающим многообещающие перспективы для практического применения.

Наиболее знаменательными среди фундаментальных физических свойств графена являются его электронные свойства. Носители заряда в графене характеризуются линейным законом дисперсии и, соответственно, описываются гамильтонианом для безмассовых дираковских частиц [2]. Подобные уникальные свойства электронного спектра графена 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 эф-

фектам, среди которых два новых «хиральных» квантовых эффекта Холла [3], клейновское туннелирование 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 $2,3 \times 10^5$ см²/В·с для образцов «подвешенного» графена и $1,5 \times 10^4$ см²/В·с для графена на подложке Si/SiO₂, и баллистический электронный транспорт на субмикронных расстояниях [1] позволяют надеяться на создание высокоскоростных полевых и одноэлектронных транзисторов. 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 [4] определяет перспективность его использования например в качестве материала для детекторов излучения, внешних электродов для солнечных батарей.

Несмотря на активное и комплексное изучение, оптические и, в особенности, нелинейно-оптические свойства графена остаются малоизученными. Лишь недавно появились первые работы по магнитооптике и нелинейной оптике графена [5], 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) [6]. Чувствительность эффекта генерации ВГ к нелинейно-оптическим свойствам поверхности или границ раздела обусловлена наличием симметричного запрета на генерацию ВГ в объеме центросимметричных сред в дипольном приближении. Относительно недавно было показано теоретически и экспериментально [7, 8], 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 его уникальных электронных свойств, высокой проводимости и теоретически предсказанной возможности усиления на несколько порядков за счет баллистического электронного транспорта и двумерности системы [7]. 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 взаимодей-

ствием, приводящим к инверсии зонной структуры в окрестности центра зоны Бриллюэна [9], и с нетривиальной топологией зонной структуры, описываемой $\mathbb{Z}_2$ топологическим инвариантом [10]. 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 топологического изолятора с линейным электронным спектром. Данные состояния уникальны тем, что они являются невырожденными по спину и защищены от обратного рассеяния симметрией относительно обращения времени. Несмотря на сильное спин-орбитальное взаимодействие в объеме топологических изоляторов, приводящее к релаксации спинового порядка за доли пикосекунды [11], однозначная связь между спином электрона и его импульсом позволяет реализовать эффективный спиновый транспорт на поверхностных состояниях, 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.

Поскольку данные электронные состояния в 3D топологических изоляторах локализованы в пределах одной элементарной ячейки вблизи поверхности объемного материала, перспективным является развитие методов бесконтактного поверхностно-чувствительного зондирования их физических свойств, что обуславливает использование спектроскопии фотоэмиссии с временным разрешением (ARPES) и методов, основанных на использовании квадратичных нелинейно-оптических эффектов, таких как когерентные фотогальванические эффекты и генерация оптической ВГ [11].

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 и которая только начинает использоваться для изучения электронных процессов в топологических изоляторах [11].

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 в 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 структур на основе тонких пленок Bi_2Te_3 .

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, связанным 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.

Научная новизна диссертационной работы состоит в следующем:

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 описа-

ние 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.

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.

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 микрористаллитами.
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 процес-

сов 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 понижением симметрии на поверхности за счет обрыва связи и/или электрического поля.

Личный вклад автора. 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.

Публикации. Основные результаты, полученные в данной работе, опубликованы в четырех статьях, список которых приведён в конце автореферата.

Апробация работы. Результаты работы представлены на докладах на всероссийских и международных конференциях, наиболее значимые из которых: IONS-10 2011 (Саутгемптон, Великобритания), IONS-NA-3 2011 (Стенфорд, Калифорния, США), Frontiers in Optics/Laser Science (FiO/LS) 2011 (Сан-Хосе, Калифорния, США), IONS-11 2012 (Париж, Франция), 2nd Chinese-Russian Workshop on Laser Physics 2012 (Тяньцзинь, КНР) EOS Annual Meeting 2012 (Абердин, Великобритания), The International Conference on Coherent and Nonlinear Optics/The Lasers, Applications, and Technologies (ICONO/LAT) 2013 (Москва, Россия), XII Российская конференция по физике полупроводников 2015 (Звенигород, Россия). Список основных опубликованных тезисов докладов приведён в конце автореферата.

Структура диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитированной ли-

тературы. Работа состоит из 160 страниц и содержит 63 иллюстраций, 4 таблицы и 152 библиографических ссылки.

Содержание работы

Введение. Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту, отмечена научная новизна и практическая значимость работы, приложены сведения о публикациях результатов работы, апробации и структуре диссертации.

Глава 1 «Обзор литературы». В главе рассматриваются работы, посвященные как теоретическим, так и экспериментальным аспектам физики графена и топологических изоляторов, а также описаны теоретические основы формирования нелинейно-оптического отклика данных материалов.

Вначале обсуждаются общие аспекты квадратичного оптического отклика (генерации второй гармоники, ВГ) и особенности этого процесса, связанные с запретом на генерацию ВГ в дипольном приближении в объеме центрально-симметричных сред, приводящем к поверхностной селективности эффекта генерации ВГ [6]. Отдельное внимание уделено электро-индуцированным и токо-индуцированным эффектам в квадратичном нелинейно-оптическом отклике. В работе [12] показано, что метод генерации ВГ является эффективным для изучения приповерхностных электрических полей в центросимметричных полупроводниках. В работе [7] предложен механизм снятия инверсной симметрии протекающим электрическим током, справедливость которого была продемонстрированный экспериментально в кремнии. Отдельно описан механизм генерации некогерентой ВГ в виде гиперрэлеевского рассеяния света и его связь с характерными масштабами корреляций флуктуаций квадратичной восприимчивости нелинейной среды [13].

В следующем разделе описана общая постановка задачи по исследованию сверхбыстрой динамики физических процессов, формирующих оптический и нелинейно-оптический отклик проводников, полупроводников и ферромагнитных материалов. Приведено общее феноменологическое рассмотрение релаксации возбуждаемых сверхкоротким лазерным импульсом электронной, спиновой и решеточной подсистем в благородных и ферромагнитных металлах в рамках двух- и трехтемпературных моделей [14]. В разделе также обсуждаются различные физические процессы, дающие вклад в дифференциальный оптический и нелинейно-оптический отклик поверхности полупроводников и когерентная динамика кристаллической решетки материалов за счет возбуждения оптических фононов. Описана классификация фононных колебаний в рамках теории представлений

конечных групп и механизмы возбуждения когерентных оптических фононов, в том числе механизм внутриимпульсного вынужденного рамановского рассеяния и механизм смещения [15], описывающий возбуждения в непрозрачных полуметаллах.

Разделы §1.7 и §1.8 посвящены обзору теоретических и экспериментальных подходов к изучению электронных и оптических свойств графена и топологических изоляторов. В разделе §1.7.1 излагаются особенности зонной структуры графена, демонстрирующей линейный закон дисперсии для электронов в окрестности K и K' точек высокой симметрии в широком диапазоне энергий. Данная дисперсия приводит к возможности наблюдения нового «полупеделого» квантового эффекта Холла, не демонстрирующего, однако, дробных значений кванта проводимости [2]. Линейный закон дисперсии приводит к резонансному характеру взаимодействия с внешним электромагнитным полем, что обуславливает высокое постоянное поглощение величиной $\pi\alpha$ на моноатомный слой в широком спектральном диапазоне, а также чрезвычайно высокие значения кубичной восприимчивости. Эти свойства поддерживают высокий интерес к использованию данного материала в качестве нелинейного поглотителя для реализации самосинхронизации мод в лазерных резонаторах. В разделе также изложены первые результаты по наблюдению генерации оптических второй и третьей гармоник [5] в графене.

Раздел §1.8 посвящен обзору теоретических и экспериментальных работ по исследованию электронных и оптических свойств трехмерных топологических изоляторов. В данном обзоре изложены основы топологического подхода в физике конденсированного состояния вещества и приведены примеры двумерных и трехмерных материалов с симметричной относительно обращения времени зонной структурой, описываемых $\mathbb{Z}_2$ топологическим инвариантом; описаны особенности зонной структуры 3D $\mathbb{Z}_2$ топологических изоляторов, демонстрирующих наличие единичного невырожденного по спину дираковского конуса в центре зоны Бриллюэна [16], характеризующего проводящие поверхностные состояния. В разделе описаны эксперименты по наблюдению свойств поверхностных состояний с помощью спин-разрешенной ARPES-спектроскопии [17], генерации топологических фототоков и генерации оптической ВГ [11]. Рассмотрены результаты работ по исследованию сверхбыстрой динамики линейного оптического отклика топологического изолятора Bi_2Te_3 , демонстрирующего эффективное возбуждение оптических фононных мод, представлена их классификация в соответствии с теорией представлений [18]

Глава 2 *«Исследование генерации второй гармоники в многослойном графене»*. Глава посвящена изучению квадратичного нелинейно-оптического отклика пленок многослойного графена, изготовленного методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). Образцы изготов-

лены в лаборатории спектроскопии наноматериалов Института общей физики им. А.М. Прохорова РАН. Исследуемые образцы представляли собой поликристаллические непрерывные пленки многослойного графена с различным количеством слоев и линейными размерами порядка нескольких миллиметров на подложках кристаллического кремния с кристаллографической ориентацией (001) с оксидным слоем толщиной 300 нм, и стекла толщиной 150 мкм. Толщина пленок на кремниевой подложки составляла в среднем 4-5 моноатомных слоев, толщины образцов на стеклянной подложке составляли в среднем 2, 5, 10 и 12 моноатомных слоев. Для проведения измерений, предусматривающих пропускание постоянного тока через графеновые пленки, был реализован электрический контакт посредством механического прижимания платиновых электродов к поверхности пленки на расстояние 1-2 мм друг от друга. Оценочные значения плотности тока составляли $10^4 - 10^5 \text{ A/cm}^2$. Экспериментально показано, что спектры

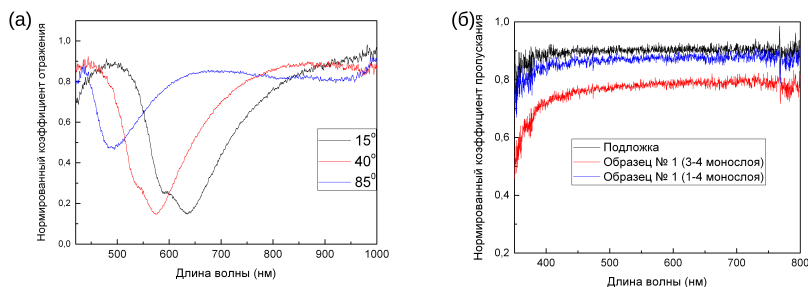


Рис. 1: (а) Спектр линейного отражения пленки графена на подложке Si/SiO_2 (б) Линейный спектр пропускания двух различных образцов графена на стеклянной подложке

отражения/пропускания образцов на различных подложках определяются постоянным поглощением графена в видимой области спектра (рис. 1(б)) и интерференцией в тонкой оксидной пленке (рис. 1(а)).

При исследовании генерации ВГ были изучены зависимости интенсивности ВГ от азимутального угла поворота образца, показавшие изотропность оптических свойств в плоскости структуры. Измерение индикатрис рассеяния и поляризации излучения ВГ показало, что квадратичный отклик многослойного графена помимо зеркального когерентного вклада в отклик p - поляризованной второй гармоники демонстрирует наличие существенной диффузной неполяризованной компоненты, связанной со структурной неоднородностью графеновых пленок, навязанной методикой изготовления. Структурная неоднородность графеновых пленок, полученных с помощью CVD методики, изучалась с помощью комбинации измерения

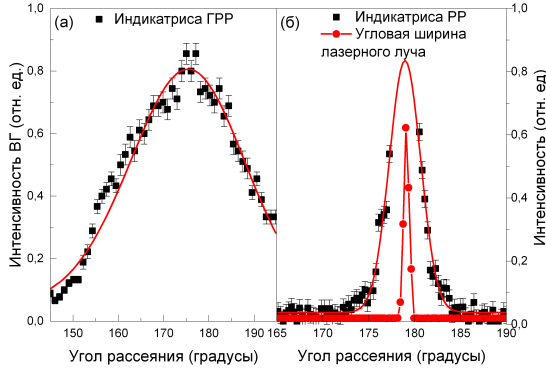


Рис. 2: Измерения линейного и нелинейного рассеяния в графене в геометрии на пропускание. (а) Индикатриса ГРР (б) Индикатриса РР

индикатрис линейного рэлеевского рассеяния (РР) на длине волны ВГ, нелинейного гиперрэлеевского рассеяния (ГРР), и микроскопии ВГ, позволившей напрямую зондировать распределение источников нелинейного рассеяния. Данные по измерению индикатрис рассеяния аппроксимировались выражением $I_{2\omega}(\theta) \sim e^{-\left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 (\sin \theta - \sin \theta_0)^2 L_{corr}^2}$ [19], где значения корреляционных длин L_{corr} несут информацию о пространственных масштабах корреляторов флуктуаций линейных и нелинейных оптических параметров. На рисунке 2 представлено сравнение индикатрис нелинейного и линейного рассеяния, демонстрирующие значения корреляционных длин $L_{corr}^{RS} = 1,53 \pm 0,05$ мкм и $L_{corr}^{HRS} = 200 \pm 22$ нм. Сравнение данных значений с результатами РЭМ и микроскопии ВГ, а также независимость от типа подложки, позволили связать нелинейное рассеяние в графене с наличием складок между кристаллитами в поликристаллической пленке

Метод спектроскопии ВГ был использован для изучения когерентного квадратичного нелинейно-оптического отклика структуры графен/ SiO_2/Si в условиях протекания постоянного электрического тока через пленку графена. При этом в соответствии с симметричным анализом и теоретическими предсказаниями [7] ожидалось наблюдение изменения в интенсивности p -или s - поляризованной ВГ в зависимости от геометрии пропускания тока, линейное по величине тока (в случае наличие интерференции с кристаллографической дипольной или квадрупольной ВГ от поверхности кремния). Количественной характеристикой токоиндуцированного эффекта во ВГ является токовый контраст интенсивности ВГ $\rho_{2\omega} = 2(I_{2\omega}(\vec{J}) - I_{2\omega}(0))/I_{2\omega}(0)$, где $I_{2\omega}$ - интенсивность ВГ, $\vec{J}$ обозначает вектор, задающий величину и направление электрического тока.

Спектры интенсивности ВГ измерялись путем перестройки длины вол-

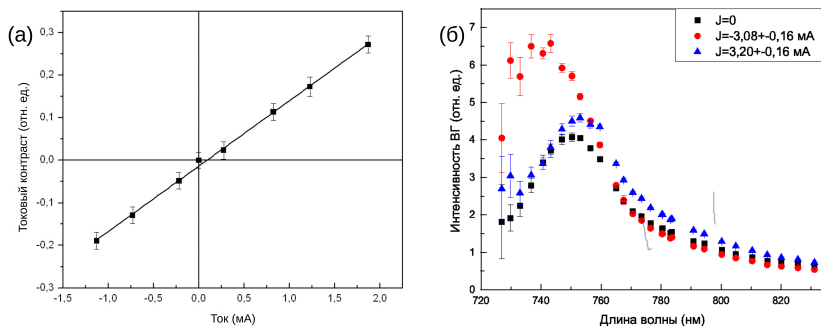


Рис. 3: (а) Зависимость величины токового контраста от величины тока в структуре графен/SiO₂/Si. (б) Спектр интенсивности ВГ от структуры графен/SiO₂/Si

ны генерации лазера. Обнаружено, что в области малости токоиндуцированного эффекта в pp комбинации поляризаций накачки и ВГ наблюдается линейная зависимость $\rho_{2\omega}(J)$ (рис. 3(а)). При этом интерференция кристаллографической ВГ от поверхности кремния и ВГ, индуцированной протекающим током, приводит к существенному сдвигу спектральных кривых, связанному с наличием зависящего от длины волны сдвига фаз, определяемого набегом фаз в слое оксида кремния и изменением мнимой части нелинейной восприимчивости при перестройки длины волны ВГ через резонанс прямых переходов в кремнии (рис. 3(б)). Данное предположение подтверждено с помощью расчетом спектра разности фаз, демонстрирующего резонансное поведение в окрестности резонанса прямых переходов в кремнии. Также измерения токоиндуцированных эффектов в различных комбинациях поляризаций и при различных геометриях пропускания тока показали качественное согласие с результатами симметричного анализа, что позволило сделать вывод о токоиндуцированной природе наблюдаемого изменения интенсивности ВГ, а не электроиндуцированной, наблюдавшейся в ряде других работ [20].

Глава 3 «Изучение динамики линейного отражения топологического изолятора Bi_2Te_3 ». Глава посвящена экспериментальному изучению временных характеристик линейного оптического отклика кристаллов топологического изолятора Bi_2Te_3 при накачке в ближней инфракрасной области спектра.

Образцы представляли собой монокристаллы топологического изолятора Bi_2Te_3 , с характерными размерами порядка сантиметра, выращенные методом Бриджмена из расплава висмута и теллура. Наличие защищенных

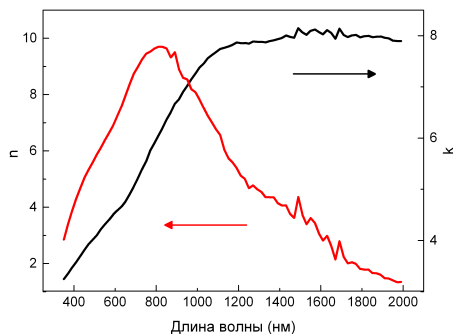


Рис. 4: Спектры действительной и мнимой частей показателя преломления Bi_2Te_3

проводящих поверхностных состояний в кристаллах, полученных аналогичным методом, было подтверждено методами спектроскопии фотоэлектронной эмиссии с угловым разрешением [21]. Образцы были изготовлены в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Для характеристики образцов теллурида висмута в видимой и ближней инфракрасной области спектра были проведены исследования эллипсометрии, результаты которых представлены на рисунке 4.

В дальнейшем в качестве накачки использовалось излучение на длине волны 1300 нм, отстроенное от резонанса межзонных переходов в объемной зонной структуре Bi_2Te_3 ($\lambda \approx 800$ нм, рис. 4), что отличает проведенные эксперименты от предшествующих работ по изучению динамики оптического отклика в теллуриде висмута.

Измерения проводились при помощи оптической методики накачка-зондирование, в которой мощный лазерный импульс (накачка, длина волны 800 нм, длительность импульса 70 фс) создаёт возмущение в системе, а следующий за ним с контролируемой временной задержкой более слабый – зондирующий импульс (длина волны 1300 нм, длительность 150 фс) используется для получения информации о системе. Дополнительное использование низких температур в диапазоне 90-270 К позволило увеличить соотношение сигнал/шум и уменьшить времена затухания для ряда физических процессов.

Было обнаружено, что динамика линейного дифференциального отражения в Bi_2Te_3 (рис. 5) представляет собой комбинацию сложной немонотонной аperiодической зависимости, определяемой совокупностью физических процессов, характеризующих динамику возбужденного газа свободных носителей заряда (электронов и дырок) в объемной зонной структуре теллурида висмута, и периодической многочастотной зависимости, связан-

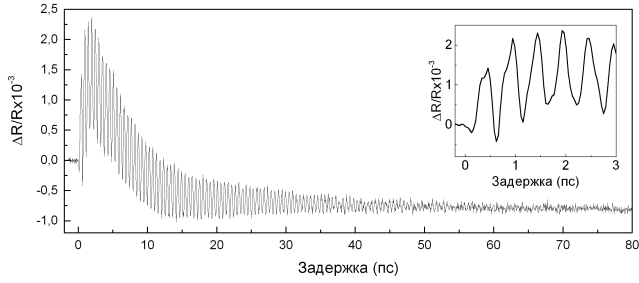


Рис. 5: Зависимость сигнала дифференциального отражения от времени задержки. Вставка - та же зависимость при малых временах задержки, демонстрирующая биения между различными фоновными модами на начальном этапе эволюции.

ной с модуляцией коэффициента отражения поверхности кристалла за счет когерентного возбуждения рамановски-активных фоновных мод в Bi_2Te_3 , наблюдавшееся ранее [18].

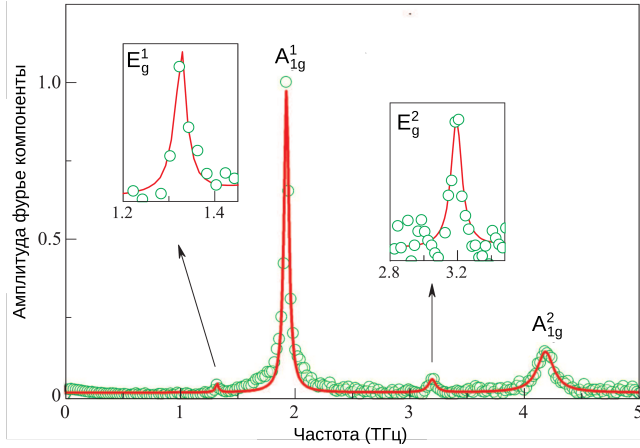


Рис. 6: Фурье спектр высокочастотной компоненты сигнала дифференциального отражения. Вставки: указанные части спектра в увеличенном масштабе.

Фурье-анализ высокочастотной компоненты время-разрешенного сигнала (рис. 6) позволил выделить наличие в спектре всех четырех разрешенных по симметрии рамановски-активных фоновных мод ($A_{1g}^{1,2}$, $E_g^{1,2}$), включая низкосимметричные E_g фоновные моды, ранее наблюдавшиеся лишь при помощи рамановского рассеяния света и с использованием анизотроп-

ного детектирования (изучения динамики поворота плоскости поляризации). В соответствии с принятой в литературе моделью когерентного возбуждения рамановски-активных фононных мод, возбуждение продольных A_{1g} фононных мод связывается с механизмом смещения, хорошо работающим в непрозрачных материалах, в то время как возбуждение поперечных мод не объясняется в рамках механизма смещения и связывается с прямым внутриимпульсным рамановским процессом, естественным образом ограниченным прозрачными средами. Таким образом, возможность наблюдения E_g фононных мод в наших экспериментах связывается с использованием накачки в ближней инфракрасной области спектра, что облегчает их возбуждение. Возбуждение низкосимметричных мод по рамановскому механизму дополнительно подтверждается измерениями начальных фаз колебаний (близких к π для E_g мод, описываемых зависимостью $\sin \omega_{Ph}t$ и к 0 для A_{1g} , описываемых зависимостью $\cos \omega_{Ph}t$). Механизм затухания фононных колебаний был исследован для двух наиболее интенсивных фононных мод $A_{1g}^{1,2}$ в зависимости от температуры термостата и мощности излучения накачки. Проявилось близкое к линейному увеличение констант затухания при увеличении температуры, согласующееся с моделью ангармонизма кристаллической решетки. Увеличение мощности накачки при фиксированной температуре также приводит к возрастанию констант затухания, что предположительно связывается с нагревом кристаллической решетки.

Исследование вклада возбужденных носителей заряда в динамику линейного дифференциального коэффициента отражения позволило выделить три различных физических процесса: (1) быстрый нагрев электронного газа лазерным импульсом с дальнейшим охлаждением и передачей тепла кристаллической решетке, дающий вклад за счет зависимости коэффициента затухания в модели Друде от температуры $\tau(T_e)$, (2) нагрев кристаллической решетки материала за счет передачи тепла от горячего электронного газа решетке благодаря электрон-фононному взаимодействию (данный процесс дает вклад в значение коэффициента отражения за счет зависимости комплексного коэффициента преломления от температуры $\Delta n(\Delta T_l) = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T_l$), (3) амбиполярной диффузии возбужденных за счет прямых межзонных переходов носителей заряда в объем материала [22]. Для аппроксимации экспериментальных кривых использовалось выражение:

$$\Delta R(t) = (R_{el}(t) + R_l(t))\theta(t) \quad (1)$$

где R_{el} и R_l вклады электронной и решеточной подсистем, задаваемые выражениями:

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

Результаты аппроксимации экспериментальных данных функцией, полученной в результате свертки выражения (1) с кросс-корреляционной функцией импульсов представлены на рисунке 7.

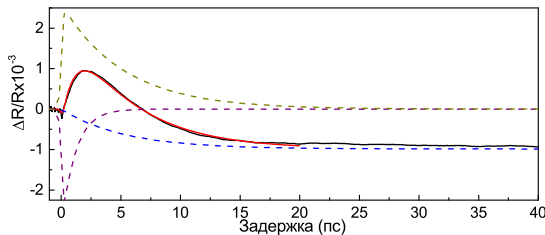


Рис. 7: Аппроксимация электронного вклада в динамику дифференциального отражения зависимостью (1). Пунктирными линиями выделены различные части выражения (1).

Глава 4 «Изучение динамики отклика второй оптической гармоники от пленок Bi_2Te_3 ». В данной главе представлены результаты экспериментального исследования временных характеристик квадратичного нелинейно-оптического отклика тонких пленок топологического изолятора Bi_2Te_3 . Исследуемые образцы представляли собой пленки, полученные методом микромеханического отщепления от объемных кристаллов Bi_2Te_3 , аналогичных исследованным в третьей главе диссертации.

Измерения проводились при помощи методики накачка-зондирование с накачкой на длине волны 800 нм и зондированием на длине волны 1300 нм. Излучение зондирующего луча в геометрии на пропускание или на отражение используется для генерации ВГ от поверхности тонких пленок теллурида висмута, что позволило измерить динамику нелинейно-оптического отклика с субпикосекундным разрешением по времени.

Было обнаружено, что данная динамика (рис. 8) состоит из монотонно затухающей биэкспоненциальной зависимости, обусловленной процессами релаксации возбужденного газа свободных носителей заряда в теллуриде висмута, и высокочастотной компоненты, обусловленной когерентным возбуждением ИК-активных оптических фононных мод.

Согласно литературным данным, на первом этапе эволюции ($\tau < 0.5$ пс) отрицательный вклад в эффективность генерации ВГ можно интерпретировать как результат сверхбыстрой экранировки приповерхностного электрического поля [11] и, соответственно, уменьшения интенсивности по электроиндуцированному механизму генерации ВГ от поверхности узкозонных полупроводников. В дальнейшем происходит восстановление начальных значений приповерхностного электрического поля за счет реком-

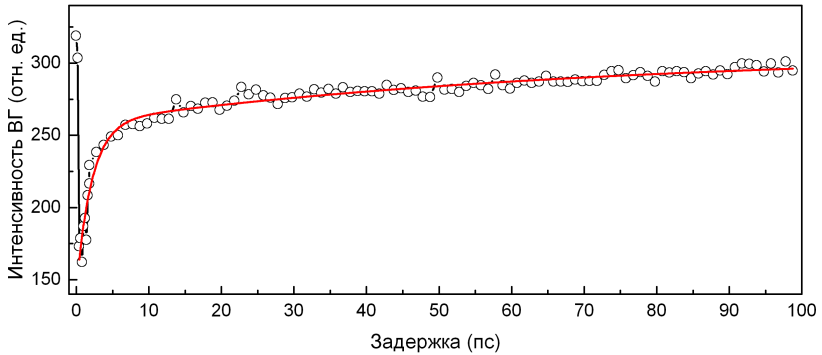


Рис. 8: Динамика сигнала отраженной ВГ от поверхности топологического изолятора Bi_2Te_3

бинации носителей заряда в объемной зонной структуре теллурида висмута. В соответствии с проведенными измерениями характерное время данного процесса следует оценить как наибольшее время релаксации, полученной из аппроксимации измеренной кинетики (68 ± 23 пс), что согласуется с результатами, полученными для схожего соединения Bi_2Se_3 (порядка 20 пс) [11]. Более короткое время релаксации 2.0 ± 0.2 пс может быть связано, согласно литературным данным, как с релаксацией из объемной зонной структуры в поверхностные состояния топологического изолятора, так и с рекомбинацией носителей заряда в поверхностных состояниях. Дополнительные измерения динамики квадратичного нелинейно-оптического отклика в геометрии на пропускание выявили различия в динамике ВГ, состоящие в существенной задержке (порядка 2 пс) начальной экранировки поверхностного электрического поля по сравнению с измеренным временем экранировки в геометрии на отражение. В соответствии с моделью электронных процессов в объеме теллурида висмута, изложенной в третьей главе диссертации, данная задержка связывается с диффузией носителей заряда поперек пленки толщиной около 40 нм. Моделирование, проведенное на основе уравнения диффузии качественно подтвердило справедливость данного предположения, а также продемонстрировало косвенные свидетельства необходимости учета вклада поверхностных состояний в динамику квадратичного нелинейно-оптического отклика Bi_2Te_3 .

Фурье-анализ высокочастотной компоненты время-разрешенного сигнала ВГ от поверхности топологического изолятора (рис. 9) позволил выделить три когерентно возбуждаемые ИК-активные моды фононных колебаний, сравнение частот которых с литературными данными позволило выделить две объемные ИК-активные моды E_u^1 и E_u^2/A_{2u}^1 (последние две близки по частоте и потому не разрешаются в эксперименте). Возможность наблю-

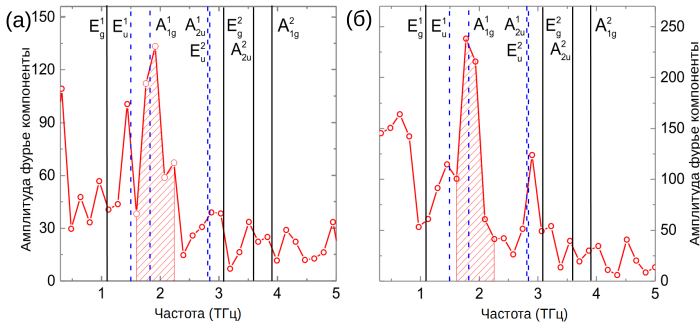


Рис. 9: Фурье спектры осциллирующей части сигнала ВГ в *ps* комбинации поляризации зондирующего луча и ВГ: (а) При *s* - поляризованной накачке; (б) При *p* - поляризованной накачке.

дение этих мод в объеме материала следует из симметрии ИК-активных мод, снимающих центральную симметрию. Также была зарегистрирована мода на частоте около 2 ТГц, близкая к частоте рамановски-активной фононной моды A_{1g}^1 , наблюдение которой, однако, запрещено, поскольку она не снимает пространственную инверсию. На основании проведенного симметричного анализа на основе формализма теории представлений конечных групп возможность наблюдения когерентного колебания решетки на данной частоте связывается с понижением симметрии кристаллической решетки до нецентросимметричной C_{3v} группы за счет обрыва кристаллических связей и/или интерфейсного электрического поля, а сама мода классифицируется как поверхностная A_1 ИК и рамановски-активная фононная мода.

В **Заключении** подведены итоги диссертационной работы и сформулированы основные результаты, состоящие в следующем:

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 элек-

трического 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 результат интерференции вклада в ВГ, индуцированного постоянным током, и кристаллографической гармоникой от поверхности кремния (100). Продemonстрировано 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 $E_u^{1,2}/A_{2u}^1$ на частотах порядка 1,5 ТГц и 2,9 ТГц, а также третью фононную моду на частоте порядка 2 ТГц, 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 ($\tau < 0,5$ пс), диффузии ($0,5 \text{ пс} < \tau < 2 \text{ пс}$) и рекомбинации носителей заряда ($\tau > 2 \text{ пс}$).

Список публикаций по теме диссертации:

1. A. Y. Bykov, T. V. Murzina, M. G. Rybin, E. D. Obraztsova Second harmonic generation in multilayer graphene induced by direct electric current // *Phys. Rev. B*. — 2012. — Mar. — Vol. 85. — P. 121413.
2. A. Y. Bykov, P. S. Rusakov, E. D. Obraztsova, T. V. Murzina Probing structural inhomogeneity of graphene layers via nonlinear optical scattering // *Opt. Lett.*. — 2013. — Nov. — Vol. 38. — P. 4589.
3. A. Y. Bykov, T. V. Murzina, O. Nicolas, et al. 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. 064305–1–064305–5.

4. О. В. Мисочко, А. А. Мельников, С. В. Чекалин, А. Ю. Быков Особенности когерентных фононов сильного топологического изолятора Bi_2Te_3 // *Письма в ЖЭТФ (Pis'ma v ZhETF)*. — 2015. — Vol. 102, no. 4. — Рр. 262–268.
5. А. У. Быков, Т. В. Мурзина, О. А. Аксипетров Probing electron flow in multilayer graphene by means of optical second harmonic generation, IONS-10, Саутгемптон, Великобритания (2011).
6. А. У. Быков, Т. В. Мурзина, О. А. Аксипетров, М. Г. Рыбин, Е. Д. Обрацтова, Second harmonic generation in CVD graphene induced by DC electric current *Frontiers in Optics/Laser Science*, Сан-Хосе, Калифорния, США (2011).
7. А. У. Быков, Т. В. Мурзина, М. Г. Рыбин, Е. Д. Обрацтова, «Optical second harmonic generation in multilayer graphene. Role of the mechanical stress», IONS-11, Париж, Франция (2012).
8. А. У. Быков, А. И. Майдыковский Т. В. Мурзина, М. Г. Рыбин, Е. Д. Обрацтова, Optical second harmonic generation in multilayer graphene, 2nd Chinese-Russian Workshop on Laser Physics 2012, Тяньцзинь, КНР (2012).
9. А. У. Быков, А. И. Майдыковский Т. В. Мурзина, М. Г. Рыбин, Е. Д. Обрацтова, Second harmonic generation in CVD graphene: Structural symmetry and role of external influence *EOS Annual Meeting 2012*, Абердин, Великобритания (2012).
10. А. У. Быков, А. И. Майдыковский Т. В. Мурзина, М. Г. Рыбин, Е. Д. Обрацтова, Second order nonlinear optical scattering from multilayer graphene, ICONO/LAT, Москва (2013).
11. А. Ю. Быков, Т. В. Мурзина, N. Olivier, G. A. Wurtz, A. Zayats, Сверхбыстрая динамика отклика второй оптической гармоники от поверхности топологического изолятора Bi_2Te_3 , XII Российская конференция по физике полупроводников, Звенигород (2015)

Список литературы

- [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.
- [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] *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.
- [4] *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.
- [5] *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.
- [6] *Shen Y. R.* Surface properties probed by second-harmonic and sum-frequency generation // *Nature*. — 1989. — Vol. 337. — Pp. 519 – 525.
- [7] *Kurhgin J. B.* Current induced second harmonic generation in semiconductors // *Appl. Phys. Lett.* — 1995. — Vol. 67. — P. 1113.
- [8] *Акципетров 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.
- [9] *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.
- [10] *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.
- [11] *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.
- [12] *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.
- [13] *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.
- [14] *Kirilyuk Andrei, Kimel Alexey V., Rasing Theo.* Ultrafast optical manipulation of magnetic order // *Rev. Mod. Phys.* — 2010. — Sep. — Vol. 82. — Pp. 2731–2784.

- [15] *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 ti_2o_3 // *Applied Physics Letters*. — 1991. — Vol. 59, no. 16. — Pp. 1923–1925.
- [16] *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.
- [17] *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.
- [18] *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.
- [19] *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.
- [20] *An Yong Q., Nelson Florence, Lee Ji Ung, Diebold Alain C.* Enhanced optical second-harmonic generation from the current-biased graphene/ siO_2 / $\text{si}(001)$ structure // *Nano Letters*. — 2013. — Vol. 13, no. 5. — Pp. 2104–2109. — PMID: 23581964.
- [21] *Scholz M. R., Sánchez-Barriga J., Marchenko D., Varykhalov A., Volykhov A., Yashina L. V., Rader O.* Intact dirac cone of bi_2te_3 covered with a monolayer fe // *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters*. — 2013. — Vol. 7, no. 1-2. — Pp. 139–141.
- [22] *Jia Lin, Ma Weigang, Zhang Xing.* Ultrafast carrier dynamics in polycrystalline bismuth telluride nanofilm // *Applied Physics Letters*. — 2014. — Vol. 104, no. 24.