

# СТАРАЯ ИСТОРИЯ В НОВОМ СВЕТЕ: ВТОРАЯ ГАРМОНИКА ИССЛЕДУЕТ ПОВЕРХНОСТЬ

О.А. Акципетров

*Олег Андреевич Акципетров, доктор физико-математических наук, профессор кафедры квантовой электроники физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Руководитель проектов 04-02-91110 и 04-02-16847.*

Поверхность твердого тела, в современном понимании — это локализованный на границе раздела слой вещества, толщина которого не превосходит нескольких постоянных кристаллической решетки  $a_0 = 1-2 \text{ \AA}$ . Интерес к поверхности и ее свойствам имеет долгую историю. Именно на ней происходят важнейшие химические и физико-химические процессы: адгезия, адсорбция, коррозия, катализ и многое, многое другое; в биологии процессы на поверхности мембран часто оказываются жизненно важными в прямом смысле этого слова. Соответствующие исследования стимулировались в первую очередь фантастическим развитием микроэлектроники, в устройствах которой поверхность и границы разделов играют принципиальную роль. Более того, грядущая эпоха наноэлектроники выдвигает физику поверхности на самый передний рубеж физики конденсированных сред, поскольку эффекты, на которых основана работа приборов наноэлектроники, будут связаны исключительно с поверхностными слоями. Поэтому развитие новых методов исследования и диагностики поверхности и процессов, на ней протекающих, становится одним из главных направлений работы экспериментаторов.

Диагностика поверхности — весьма развитая экспериментальная область, в которой насчитываются десятки методов и где оптика (а нелинейная оптика тем более) занимала до сих пор весьма скромное место. Основной способ изучать поверхность — зондировать ее электронами или фотонами высоких энергий и регистрировать дифракционную картину или энергетический спектр отраженных, эмитированных или рассеянных электронов. В определенном диапазоне энергий такие вторичные частицы покидают вещество из тонкого приповерхностного слоя, и их угловой и энергетический спектры несут информацию о структуре и электронных свойствах поверхности.

Например, если облучать поверхность потоком электронов с энергией меньше 100 эВ, то такие электроны (их называют медленными) взаимодействуют только с несколькими поверхностными слоями твердого тела. Отраженные электроны при этом дают дифракционную картину, которая определяется кристаллографической структурой поверхностного слоя. Дифракция медленных электронов в настоящее время — один из самых информативных методов структурных исследований поверхности.

К таким же мощным и широко распространенным способам анализа качественного состава поверхности относится фотоэлектронная Оже-спектроскопия. Энергетический спектр электронов, выбитых из атомов рентгеновским излучением, имеет резонансные пики, энергия которых является специфической для различных элементов, что и позволяет определять присутствие на поверхности атомов тех или других элементов.

Тонкие детали межатомных взаимодействий на поверхности могут быть исследованы методом спектроскопии тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей. В данном случае проводится анализ интерференционного поведения волн электронов, рассеянных поверхностным атомом и нижележащими атомами кристалла.

### **Красный свет становится синим**

Когда луч света падает на поверхность, с ним происходят хорошо известные превращения: возникают отраженная и преломленная волны. Если среда поглощающая, часть энергии волны, преломленной внутрь среды, поглотится. Однако подобная трансформация предполагает, что частота света при попадании в среду не меняется. Это, по сути, есть определение линейности оптического отклика среды. Тем не менее, оказывается, что если свет попадает в так называемую нелинейную среду, его частота может измениться. В спектре света, распространяющегося в нелинейной среде или отраженного от ее поверхности, присутствует излучение не только на основной, но и на удвоенной частоте.

Появление новых спектральных компонент (высших гармоник, суммарных и разностных частот) при взаимодействии света с веществом легко понять из феноменологической модели нелинейно-оптической среды. В такой модели материал рассматривается как непрерывная среда с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon(E)$ , которая зависит от напряженности электрического поля  $E(\omega)$  световой волны. (Напомним, что в линейной оптике такой зависимости нет.) Тогда поляризация среды (т.е. дипольный момент, наведенный распространяющимся в веществе светом) может быть представлена в виде ряда по степеням поля [1]:

$$P(E) = P^L + P^{NL} = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots,$$

где коэффициенты разложения  $\chi$  называются восприимчивостями. Легко видеть, что второй член в разложении поляризации, т.е. диполь, имеющий квадратичную зависимость от напряженности поля световой волны, будет источником излучения на удвоенной частоте (следующий — на утроенной, и т.д.). Действительно, при распространении плоской монохроматической световой волны  $E(r,t) = E_0 \sin(\omega t - kr)$  в среде возникнет волна дипольных моментов, осциллирующих на удвоенной частоте, — волна нелинейной поляризации  $P^{NL}(2\omega) = \chi^{(2)} E_0^2 \sin^2(\omega t - kr) \propto \cos(2\omega t - 2kr)$ , которая и будет источником излучения второй гармоники.

Особый интерес к генерации отраженной второй гармоники связан с уникальной поверхностной селективностью и чувствительностью этого нелинейно-оптического процесса в средах, обладающих центральной симметрией (структура которых инвариантна по отношению к операции инверсии). Оказывается, в таких средах квадратичная восприимчивость тождественно равна нулю и существует весьма строгий запрет на генерацию второй гармоники в объеме вещества, что принципиально отличает эти среды от нецентро-симметричных. Поверхностный же слой толщиной в несколько межатомных расстояний  $a_0$  всегда нецентросимметричен, поскольку вдоль направления нормали к поверхности операция инверсии больше не является операцией симметрии (иными словами, направления «вверх» и «вниз» вблизи границы раздела всегда неэквивалентны). Это означает, что поверхностный слой всегда обладает квадратичной нелинейной восприимчивостью  $\chi^{(2)}$  и в центро-симметричных средах служит практически единственным источником излучения второй гармоники. Излучение второй гармоники поверхностью не маскируется нелинейным откликом объема и несет информацию только о свойствах поверхности. Это весьма существенное обстоятельство, поскольку все металлы, а также важные полупроводники (например, германий и кремний) обладают кристаллической структурой, симметрия которой содержит операцию инверсии.

На рис. 1,а приведена принципиальная схема эксперимента по наблюдению и исследованию процесса генерации отраженной второй гармоники, происходящего в поверхностном слое центро-симметричного материала. Данное излучение можно охарактеризовать: спектром интенсивности (зависимостью интенсивности от частоты возбуждающего света  $\omega$ ); азимутальной анизотропией (зависимостью интенсивности от угла  $\varphi$  поворота образца относительно нормали к поверхности); диаграммой направленности (зависимостью интенсивности от полярного угла наблюдения  $\Theta(2\omega)$ ); наконец, поляризацией и фазой волны второй гармоники. Эти характеристики несут информацию о структурных, морфологических и электронных

свойствах поверхности или границы раздела. Процедура извлечения информации из результатов нелинейно-оптических измерений, включающая в себя решение обратной задачи, схематически представлена на рис. 1, б. Таким образом, можно определить элементы симметрии (оси и плоскости симметрии) для поверхностной кристаллической решетки, энергию резонансных электронных переходов на поверхности (энергию поверхностных состояний), морфологические особенности (шероховатость) нангстремных масштабов.

Отметим здесь две особенности нелинейно-оптической методики исследования поверхности, обеспечивающие ее отличия от электронных и рентгеновских методов. Прежде всего, применение оптического излучения позволяет исследовать не только поверхность твердого тела в вакуумных условиях, но и границы раздела, в том числе и внутренние (скрытые) границы раздела конденсированных фаз, если хотя бы одна из них прозрачна для излучения накачки и второй гармоники. Кроме того, оптическая природа метода открывает уникальные возможности в плане временного разрешения. Благодаря использованию современных фемтосекундных лазеров удастся изучать динамику процессов с характерными временами порядка десятков фемтосекунд, что недоступно ни одному другому из известных методов исследования поверхности.

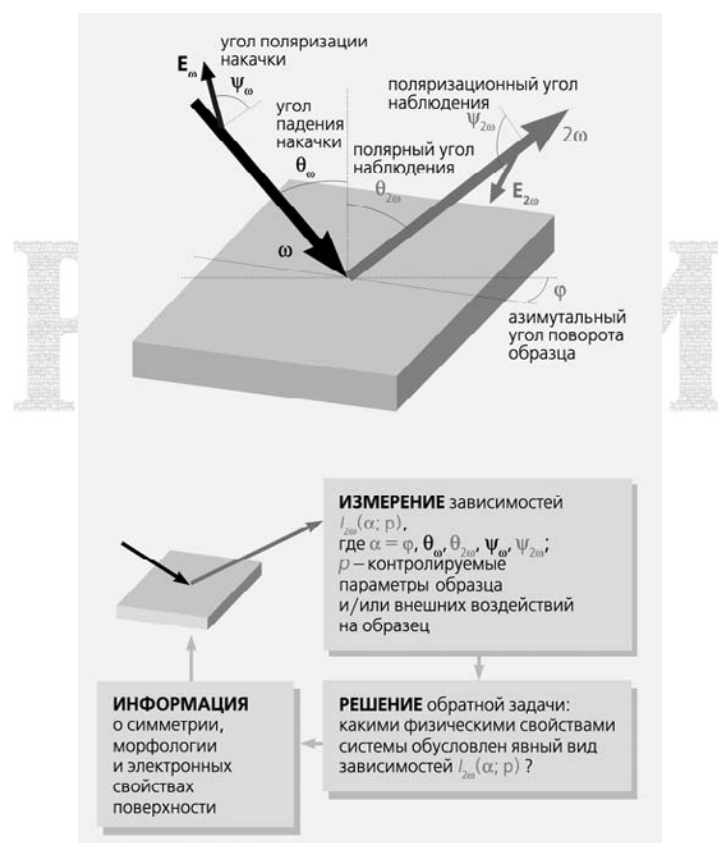


Рис. 1. Типичная схема эксперимента по исследованию отраженной второй гармоники (а). Введены основные варьируемые экспериментальные параметры. Схема решения обратной задачи извлечения информации о свойствах поверхности по результатам измерения параметров излучения второй гармоники (б). Контролируемыми параметрами образца служат его размеры, толщина (иногда состав подложки или параметры напыления пленки) и др. К внешним воздействиям на образец относятся, например, статические электрические или магнитные поля, температура, деформация. Решение обратной задачи позволяет определить элементы симметрии структуры поверхности или тонкой пленки, за ряд поверхностных или интерфейсных состояний, энергетический спектр поверхностных электронов, наношероховатость и др.

### **Почему возникает нелинейность**

Связь нелинейно-оптического отклика со свойствами электронной подсистемы вещества очевидна, поскольку восприимчивость  $\chi$  среды становится нелинейной из-за ангармонизма в динамике электронов. Потенциал в нелинейных средах, в котором происходит движение валентных электронов, ответственных за оптический отклик вещества, ангармоничен. Напомним, что для связанного в атоме электрона ангармонический потенциал имеет вид:

$$V(x) = \frac{1}{2}m\omega_0^2x^2 - \frac{1}{3}mx^3\eta - eEx,$$

где первое слагаемое ответственно за гармонические осцилляции с резонансной частотой  $\omega_0$ , второй член учитывает ангармонические поправки, а последнее слагаемое описывает движение электрона во внешнем поле световой волны. Поэтому действующая на электрон сила

$$F(x,E) = -\text{grad}V(x)$$

содержит член, квадратичный по смещению электрона  $x$  и пропорциональный параметру ангармонизма  $\eta$ ; квадратичная компонента, как мы помним, порождает компоненту на удвоенной частоте  $2\omega$ . Соответствующее этой силе смещение электрона в атоме, а значит, и наведенный дипольный момент, и связанная с ним нелинейная поляризация становятся источником излучения на частоте второй гармоники.

Подобный механизм нелинейности отклика связанного электрона справедлив для полупроводников и диэлектриков. Однако и свободный электрон, колеблющийся по закону  $\sin\omega t$  в электрическом поле световой волны (на пример, электрон в зоне проводимости металла), обладает нелинейностью. Ведь на него со стороны переменной магнитной компоненты световой волны  $H(t) \propto \sin\omega t$  действует сила Лоренца, которая пропорциональна произведению магнитной компоненты и скорости электрона. Скорость электрона в переменном электрическом поле осциллирует с частотой  $\omega$ , и в итоге сила Лоренца содержит компоненту на удвоенной частоте. Вызванное ею смещение электрона (и, соответственно, наведенный в веществе дипольный момент) будет также осциллировать с частотой  $2\omega$ , порождая излучение второй гармоники.

### **Атомные кружева на поверхности**

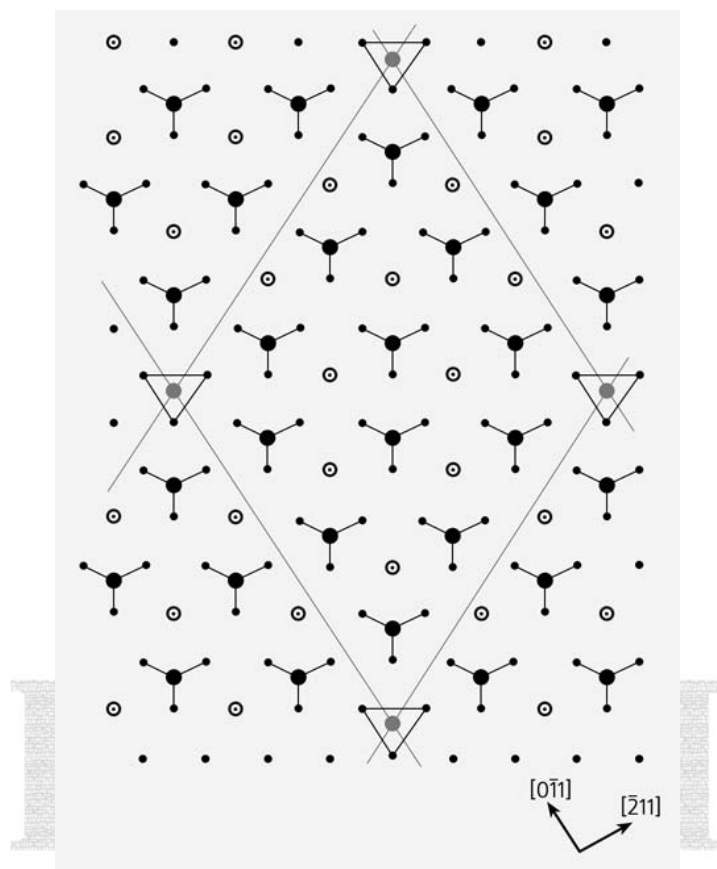
Какой пример может подтвердить экспериментально чувствительность процесса генерации второй гармоники к структуре поверхности и к структурным процессам, протекающим на ней? Пожалуй, самыми впечатляющими служат результаты нелинейно-оптических исследований реконструированной\* поверхности кремния (111) в сверхвысоком вакууме и структурного фазового перехода, который происходит на этой поверхности при нагревании. На рис.2 приведена структура расположения атомов кремния на поверхности (111) монокристалла кремния с реконструкцией  $7 \times 7$ . В отличие от объема, где атомы кремния упакованы в кубическую ячейку, на поверхности атомы упорядочены в значительно более сложную конструкцию.

Сильнее всего выступающие над поверхностью атомы кремния (в элементарной ячейке их 12) связаны каждый с тремя атомами кремния из основного поверхностного слоя. Эти выступающие атомы кремния называют ада томами, они насыщают связи атомов основного слоя.

---

\* Реконструкцией называется изменение параметров и симметрии кристаллографической решетки поверхностного слоя по сравнению с объемной решеткой. Это явление имеет место на атомарно чистых поверхностях полупроводников и металлов в условиях сверхвысокого вакуума [2].

Однако в основном слое остаются атомы с ненасыщенными («оборванными») связями. Кроме этого, в слое выступающих адатомов имеются вакансии в вершинах ромба ячейки. Вот такую ажурную кружевную структуру  $7 \times 7$  имеет поверхность кремния, отожженная до температуры  $500^\circ\text{C}$ . До отжига поверхность имеет более простую нестабильную структуру с реконструкцией элементарной ячейкой  $2 \times 1$ .



*Рис.2. Структура атомов кремния на поверхности (111) монокристалла кремния с реконструкцией  $7 \times 7$ . Можно выделить четыре различных «элемента» поверхностной элементарной ячейки, показанной ромбом: самые выступающие атомы кремния (большие черные кружки), каждый из которых связан с тремя атомами кремния из основного поверхностного слоя (маленькие черные точки); атомы основного слоя с ненасыщенными связями (кружки с точками); вакансии в слое выступающих адатомов в вершинах ромба ячейки, представленные треугольниками взаимных связей атомов кремния из основного слоя, лежащих под вакансиями.*

Чтобы увидеть особенности симметрии этих двух типов реконструкции кремния в свете второй гармоники, в работе [3] были измерены зависимости интенсивности отраженной второй гармоники как функции угла поворота анализатора (назовем их поляризационными диаграммами второй гармоники) для атомарно чистой поверхности (111) в сверхвысоком вакууме при температуре 125 и  $500^\circ\text{C}$  (до и после фазового перехода). Оказывается, что двумерная кристаллическая ячейка поверхности кремния при реконструкции  $2 \times 1$  обладает такой симметрией, что поляризационная диаграмма второй гармоники имеет изотропную компоненту: интенсивность второй гармоники не равна нулю ни при каких углах ориентации анализатора. И на оборот, при реконструкции  $7 \times 7$  симметрия поверхностной ячейки такова, что излучение второй гармоники определенных поляризаций отсутствует. Вид поляризационных диаграмм с очевидностью демонстрирует связь интенсивности второй гармоники с симметрией кристаллической ячейки и ее изменением при структурном поверхностном фазовом переходе. Измеренная при угле  $\approx 45^\circ$  температурная зависимость интенсивности второй гармоники, которая приведена на рис.3, позволяет проследить развитие фазового перехода в реальном времени.

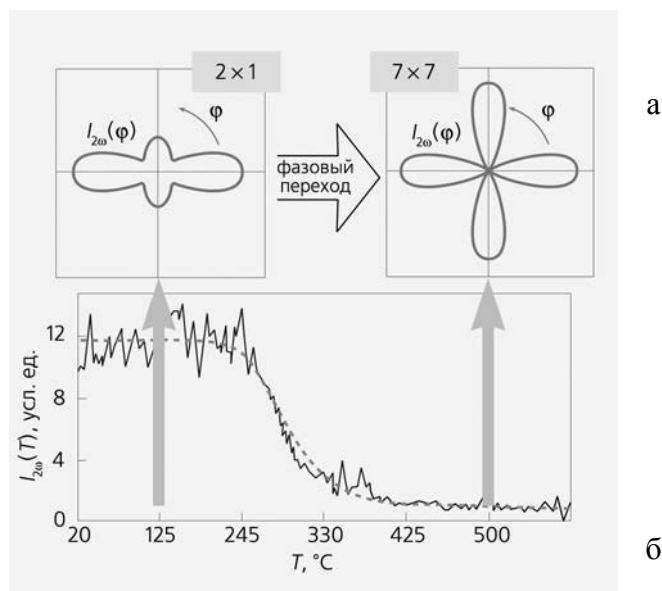
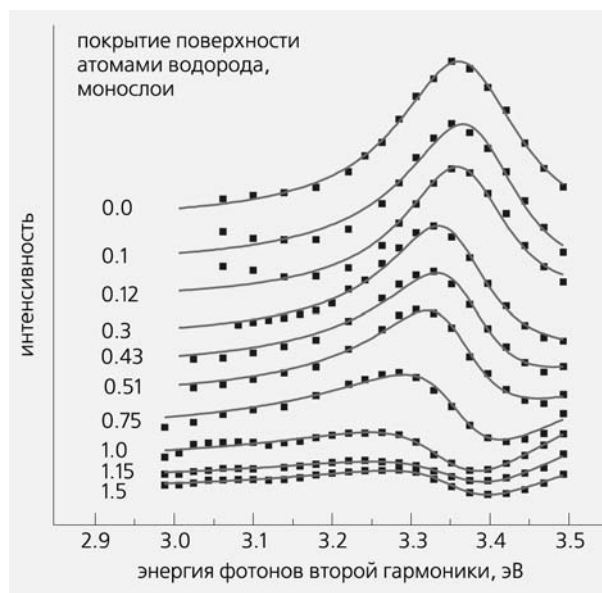


Рис.3. Исследование реконструкционного фазового перехода на поверхности кремния (111). Поляризационные диаграммы излучения второй гармоники для реконструкции поверхности  $2 \times 1$  при температуре  $125^\circ\text{C}$  и для реконструкции б поверхности  $7 \times 7$  при температуре  $500^\circ\text{C}$  (а). Температурная зависимость интенсивности для значения угла  $\varphi = 45^\circ$ , при котором интенсивность второй гармоники в высокотемпературной фазе существенно падает (б).

### **Вторая гармоника следит за водородом**

Вопрос о том, что происходит со свойствами чистой поверхности твердого тела (с ее кристаллографической структурой, электронным спектром и т.д.) при адсорбции атомов или молекул других веществ, принципиально важен как с точки зрения фундаментальных исследований, так и для современных технологий микро и нанозлектроники. Метод нелинейно-оптической диагностики помогает следить за процессом адсорбции водорода на атомарно чистой поверхности кремния. Этот пример сочетает в себе решение фундаментальных проблем физики поверхности полупроводников с диагностикой поверхности пленок кремния в чисто технологических целях (для производства больших интегральных схем). Речь идет о мониторинге поверхности пленки кремния, выращиваемой методом парофазной эпитаксии из паров кремнийсодержащего вещества. Это вещество, как правило, относящееся к классу силанов, называется прекурсором. При разложении молекул прекурсора на поверхности кремния, кроме атомов кремния, идущих на «строительство» эпитаксиальной пленки, выделяется и водород, промежуточная адсорбция которого на поверхности существенным образом влияет на свойства и качество получаемого материала. Поэтому так важно уметь следить за поверхностью кремния и адсорбционными процессами на ней дистанционно и в режиме реального времени, получая необходимую информацию о состоянии поверхности растущей пленки (например, информацию о количестве адсорбированного на ее поверхности водорода) непосредственно в процессе роста. Такая *in situ* методика на основе эффекта генерации второй гармоники для диагностики поверхности пленок кремния, выращиваемых методом парофазной эпитаксии, была недавно разработана.



*Рис.4. Спектры излучения второй гармоники для поверхности кремния (100) в окрестности поверхностного электронного резонанса при различных величинах поверхностной плотности атомов водорода. Для наглядности кривые сдвинуты друг относительно друга вдоль оси ординат. Форма спектра сильно изменяется при добавлении водорода.*

На рис.4 приведено семейство зависимостей интенсивности второй гармоники от частоты падающего света, полученных в высоком вакууме для реконструированной поверхности (100) кремния, на которую адсорбировался водород с возрастающей плотностью адсорбированных атомов. На них отчетливо заметен резонанс при энергиях фотонов второй гармоники  $2\hbar\omega = 3,34$  эВ, связанный с прямым межзонным электронным переходом. Данное значение энергии электронного перехода, измеренное для чистой поверхности кремния Si(100), несколько меньше значения энергии объемного перехода  $E_1 = 3,4$  эВ, определенной другими методами. Это говорит о том, что спектроскопия отраженной второй гармоники действительно чувствительна к резонансным свойствам поверхностных электронов. Еще более «драматические» изменения происходят в спектре отраженной второй гармоники, когда адсорбированный водород начинает создавать субмонослойное покрытие поверхности: резонансная энергия (частота) электронного перехода уменьшается, амплитуда резонанса также существенно падает и значительно искажается форма спектральной линии.

Эти сильнейшие спектральные изменения в нелинейном отклике поверхностных электронов, при адсорбции атомов водорода, вызваны изменением механических поверхностных напряжений и перераспределением зарядов в реконструированном слое толщиной два-три атомных слоя кремния. Они, с одной стороны, дают информацию о силовых константах межатомного взаимодействия для расчетов поверхностной структуры и электронных спектров поверхности, а с другой стороны, позволяют количественно диагностировать поверхностную плотность адсорбированного водорода в технологических процессах.

### ***А теперь приложим поле, сначала — электрическое...***

Выше мы уже говорили о том, что специфика centrosymmetричных сред состоит в отсутствии вклада в отраженную вторую гармонику от объема вещества. Одним из факторов, нарушающих centrosymmetричность и разрешающих тем самым дипольную квадратичную нелинейность приповерхностного слоя, оказывается само наличие поверхности, которое приводит к разрыву структуры. Но это не единственный способ избавиться от инверсионной симметрии. Ликвидировать центр инверсии в приповерхностном слое может и электростатическое поле  $E_{st}$ . Такие поля могут быть созданы в образце, как за счет приложения внешнего

напряжения, так и внутренними потенциалами, связанными с перераспределением свободных носителей заряда в приповерхностном слое. Природа снятия центра инверсии в электростатическом поле очевидна: электростатическое поле — это полярный вектор, который не переходит сам в себя при выполнении операции инверсии.

В результате возникает квадратичная нелинейная восприимчивость —  $\chi(2)(E_{st})$ , индуцированная статическим полем, и соответствующая добавка к интенсивности второй гармоники, генерируемой поверхностью centrosymmetricной среды. Анализ этой добавки существенно расширяет возможности метода: ведь величина поля  $E_{st}$  и его пространственное распределение в приповерхностном слое зависят от свойств полупроводника (концентрации основных и неосновных носителей, плотности поверхностных состояний, концентрации зарядовых ловушек в окисной пленке, диэлектрической проницаемости полупроводника и окисла, толщины окисной пленки и т.д.).

Для наложения электрического поля на границу раздела удобно использовать планарные структуры металл—окисел—полупроводник, подобные тем структурам, которые служат основными элементами больших интегральных схем, на пример, процессоров в наших компьютерах. Для нелинейно-оптических исследований верхний металлический электрод делается полупрозрачным, чтобы излучение накачки дошло до границы раздела окисел—полупроводник, а порожденный границей раздела сигнал на частоте второй гармоники вышел к детектору. На рис.5 приведена экспериментальная зависимость интенсивности отраженной второй гармоники от внешнего напряжения, приложенного к Si—SiO<sub>2</sub>—Cr структуре. Внешнее напряжение  $\varphi_{ext}$  прикладывается между полу прозрачным слоем хрома толщиной 3 нм, напыленным на слой окисла, и алюминиевым электродом, напыленным на обратную сторону кремниевой пластины. Излучение второй гармоники генерируется на границе раздела кремний—окисел кремния в слое, в котором электростатическое поле нарушает инверсионную симметрию кремния. Интенсивность второй гармоники пропорциональна квадрату нелинейной поляризации (в том числе и электроиндуцированному вкладу в нее), а значит, квадратичной будет и зависимость интенсивности второй гармоники от напряженности электростатического поля в приповерхностном слое. На первый взгляд, эта зависимость выглядит тривиальной: парабола с вершиной при нулевом поле. Однако в эксперименте исследуется зависимость интенсивности второй гармоники от внешнего напряжения  $I_{2\omega}(\varphi_{ext})$ , а не от поля внутри полупроводника  $E_{st}$ . Поскольку связь между статическим полем в приповерхностной области полупроводника и внешним напряжением  $E_{st}(\varphi_{ext})$  сложным образом зависит от параметров границы раздела, экспериментальная зависимость  $I_{2\omega}(\varphi_{ext})$  может отличаться от простой параболы с вершиной при  $\varphi_{ext} = 0$ . Именно это и видно на рис.4: минимум кривой сильно сдвинут от  $\varphi_{ext} = 0$ , а форма кривой слегка отличается от параболической. Решение обратной задачи позволяет извлечь параметры границы раздела из результатов нелинейнооптических измерений. Например, сдвиг минимума зависимости  $I_{2\omega}(\varphi_{ext})$  связан с начальным зарядом границы раздела, приводящим к начальному изгибу зон энергетического спектра полупроводника и появлению поля в приповерхностной области (так называемой области пространственного заряда).

Работы по исследованию генерации электроиндуцированной второй гармоники позволили развить новый нелинейно-оптический метод исследования электрофизических свойств поверхности полупроводниковых материалов и наноструктур.



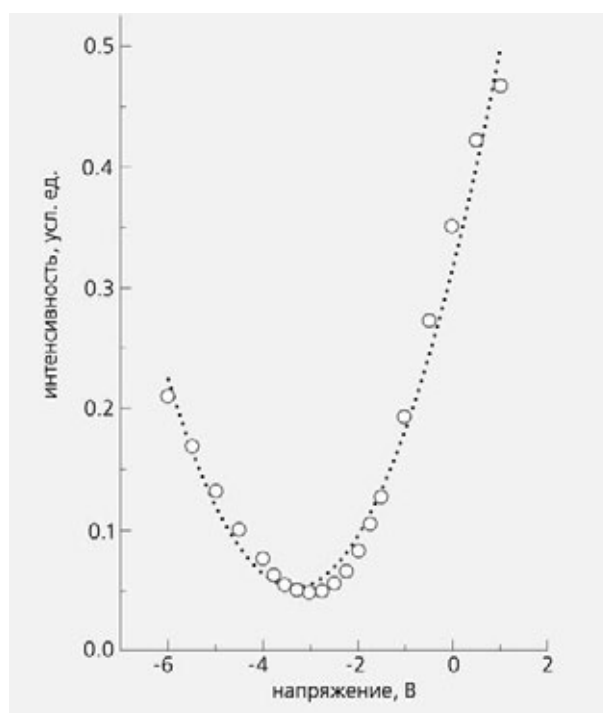


Рис.5. Зависимость интенсивности второй гармоники от величины напряжения, приложенного к структуре металл—окисел—полупроводник (Cr—SiO<sub>2</sub>—Si). Штриховая линия — аппроксимация экспериментальных данных квадратичной параболической зависимостью, сдвинутой по оси напряжений. Сдвиг экспериментальной кривой соответствует потенциалу плоских зон, а небольшие отличия от параболичности связаны с населенностью поверхностных состояний кремния.

### ...а теперь магнитное

В отличие от электрического, магнитное поле обладает очень любопытным свойством: оно не нарушает центросимметричности среды, т.е. центросимметричная среда после наложения магнитного поля остается центросимметричной. Однако в нецентросимметричных магнитных средах существует магнитоиндуцированная квадратичная нелинейная восприимчивость  $\chi(2)(H)$ . Она то и приводит к высокой чувствительности параметров излучения второй гармоники к магнитным свойствам поверхности магнитных материалов, магнитных наноструктур и тонких пленок магнетиков. На рис.6 приведена интерференционная картина при сложении полей второй гармоники, генерируемых двумя источниками. Одним из них служит поверхность исследуемого магнетика, а другим — нелинейно-оптический немагнитный кристалл, рассматриваемый в данном случае как источник опорной волны второй гармоники. Сравнение интерференционных картин для двух противоположных направлений внешнего статического магнитного поля свидетельствует: в пленке магнетика магнитным полем индуцируется значительный сдвиг фазы волны второй гармоники. В качестве магнитного образца в этих экспериментах использовались монослои ионов гадолиния, нанесенные на твердую подложку методом Ленгмюра-Блоджетт. Величина фазового сдвига волны второй гармоники при перемагничивании монослоев гадолиния, отмеченная на рис.6, может служить количественным параметром для макроскопического магнитного момента, наводимого в таких двумерных структурах магнитным полем.

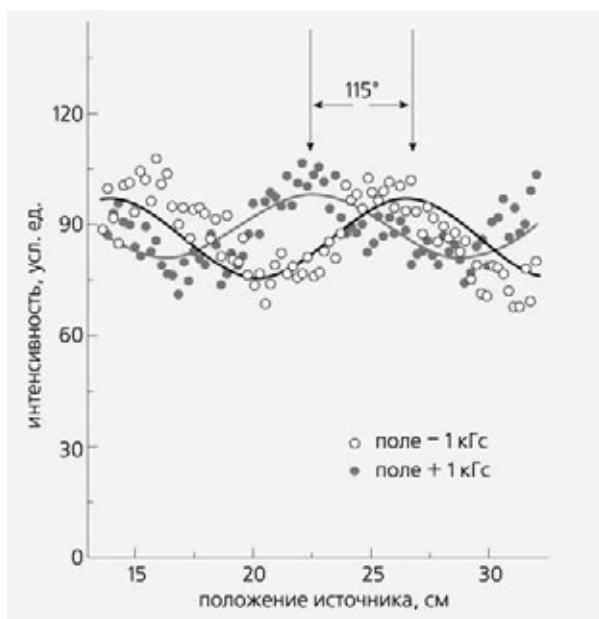


Рис.6. Определение фазы волны второй гармоники, генерируемой в пленках Ленгмюра—Блоджетт с ионами гадолиния. Интерферируют волны второй гармоники от образца и от источника опорной волны при перемещении последнего вдоль направления исходного излучения. При изменении знака (направления) магнитного поля фаза волны магнитоиндуцированной второй гармоники сдвигается на 115°.

Методом магнитоиндуцированной второй гармоники мы также исследовали наногранулярные пленки  $Co_xAg_{(1-x)}$ , обладающие гигантским магнитосопротивлением\*. При этом была обнаружена замечательная (и до сих пор недостаточно понятная) корреляция между поведением гигантского магнитосопротивления и магнитоиндуцированной второй гармоники.

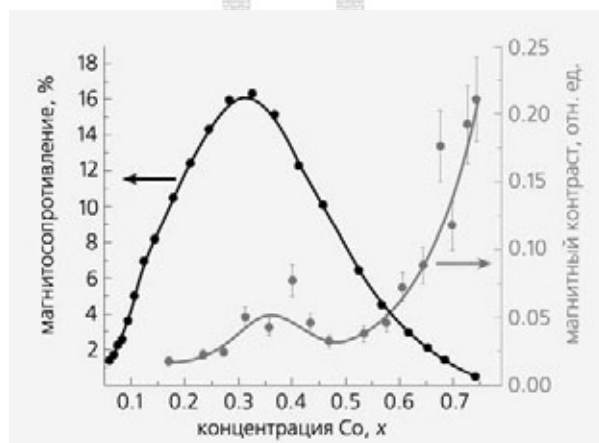


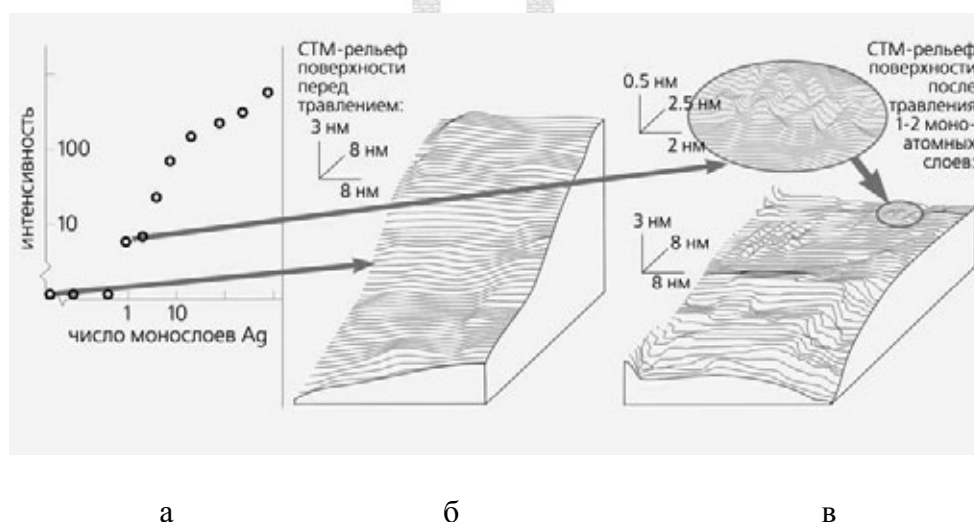
Рис.7. Зависимости коэффициента гигантского магнитосопротивления (левая шкала) и магнитного контраста второй гармоники (правая шкала) как функции концентрации кобальта в гранулярных пленках  $Co_xAg_{(1-x)}$ . Видна хорошая корреляция локальных максимумов этих параметров.

\* Под гигантским магнитосопротивлением подразумевают изменение омического сопротивления некоторых композитных магнитных материалов при наложении постоянного магнитного поля. Типичное значение относительного изменения сопротивления при этом эффекте составляет 10–15%.

На рис.7 приведены зависимости коэффициента гигантского магнитосопротивления и магнитного контраста второй гармоники (изменения интенсивности второй гармоники при изменении знака магнитного поля) как функции концентрации кобальта. Локальный максимум обоих параметров достигается приблизительно при одинаковых значениях концентрации кобальта  $x = 0,3-0,35$ . Это может означать, что для обоих эффектов — гигантского магнитосопротивления и магнитоиндуцированной второй гармоники — принципиально важными оказываются структура и качество внутренней границы раздела между магнитными гранулами кобальта и немагнитным материалом матрицы (серебром).

### **Если поверхность шероховатая, то вторая гармоника... гигантская!**

Высокая чувствительность отраженной второй гармоники к морфологическим свойствам поверхности связана со строгим поляризационным правилом отбора для гладкой однородной поверхности. Это правило запрещает генерацию волны второй гармоники, поляризованной параллельно поверхности, на гладкой изотропной поверхности. На шероховатой поверхности металлов и полупроводников этот запрет нарушается, и величина запрещенной компоненты может служить количественной мерой шероховатости. Экспериментальные исследования нарушения поляризационного запрета при генерации отраженной второй гармоники были сделаны для поверхности серебра с характерным размером поверхностной неоднородности порядка 1 нм. Для контролируемого создания шероховатости поверхность серебра подвергалась последовательным циклам анодного травления в соответствующем электролите. Мерой эффективной шероховатости можно считать число поверхностных монослоев серебра, участвующих в процессе травления. Зависимость интенсивности «запрещенной» компоненты второй гармоники, поляризованной вдоль поверхности, от числа монослоев серебра показывает (рис.8,а), что уже при травлении одного монослоя Ag «запрещенная» вторая гармоника легко регистрируется. Чтобы определить характер шероховатости, возникающей, когда травлению подвергается столь малое количество вещества, одновременно с исследованием генерации второй гармоники были получены изображения поверхности в сканирующем туннельном микроскопе до и после процесса монослойного травления. Так удалось понять, что шероховатость создают редкие группы «шариков» серебра с характерными размерами 2–3 нм (рис.8,б).



*Рис.8. Зависимость интенсивности «запрещенной» компоненты второй гармоники от числа монослоев серебра (а). Изображения поверхности в сканирующем туннельном микроскопе после процесса монослойного травления (в). Видны нанометровые кластеры серебра. Приведено также изображение поверхности до травления, на которой «запрещенная» вторая гармоника действительно отсутствует (б).*

Именно эти поверхностные образования работают как источники наблюдаемой гигантской «запрещенной» второй гармоники. Термин «гигантская» использован здесь не случайно: генерируемая такой шероховатой поверхностью вторая гармоника на несколько порядков превосходит по интенсивности разрешенную вторую гармонику на гладкой поверхности. Такое усиление связано с тем, что в «шариках» металла, расположенных на поверхности образца, под действием света накачки возбуждаются коллективные дипольные колебания электронов. Электрическое поле таких дипольных возбуждений многократно усиливает внутренние (как еще говорят, локальные) световые поля [4]. Действительно, простейшей электродинамической моделью элемента шероховатости может служить сфера в поле световой волны  $E(r,t) = E_0 \sin(\omega t - kr)$  с амплитудой напряженности поля  $E_0$ . Если диаметр сферы много меньше длины волны, простое решение электростатической задачи дает для напряженности поля (теперь уже локального поля,  $E_{loc}$ ) внутри сферы выражение

$$E_{loc}(\omega) = \frac{3}{\epsilon(\omega) + 2} E_0,$$

где  $\epsilon(\omega)$  — диэлектрическая проницаемость материала сферы. В обычном («нормальном») диэлектрике, в котором в видимом диапазоне  $\epsilon(\omega) \approx 2 > 0$ , «локальные» поправки к внешнему полю незначительны. Совершенно иное дело для металлической сферы: для металлов всегда существует диапазон частот  $\omega$ , в котором  $\epsilon(\omega) < 0$ . При некоторой частоте, иногда называемой резонансной,  $\epsilon(\omega_{res}) = -2$  и напряженность локального поля  $E_{loc}(\omega_{res})$  многократно возрастает. Вот это локальное поле теперь-то и служит накачкой для генерации второй гармоники. Это значит, что усиление интенсивности второй гармоники, которая пропорциональна четвертой степени поля накачки, может достигать нескольких порядков.

\* \* \*

Какова современная ситуация с применением нелинейно-оптических методов для исследования поверхности твердого тела и твердотельных наноструктур? Нужно сказать, что в восьмидесятые годы такие перспективы выглядели достаточно призрачными в силу практически непреодолимых технических сложностей. Однако когда перестраиваемые по длине волны твердо тельные лазеры с фемтосекундной длительностью импульсов в видимом и ближнем ИК-диапазоне спектра стали широко доступны, ситуация принципиальным образом изменилась. Излучение таких лазеров (в наиболее известном из них рабочим веществом служит сапфир с примесью атомов титана), с одной стороны, обладает громадной плотностью мощности, что инициирует даже весьма слабые поверхностные нелинейно-оптические эффекты, а, с другой стороны, из-за малой длительности импульса  $\tau \approx 10^{-14}$  с не разрушает поверхность исследуемых образцов. К настоящему времени нелинейная оптика превратилась в весьма развитый инструмент экспериментального исследования электронных, магнитных, сегнетоэлектрических, электрофизических, структурных и морфологических свойств поверхности.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Делоне Н.Б. // Соросовский образовательный журнал. 1997. №3. С.9499.
- 2 Келдыш Л.В. Таммовские состояния и физика поверхности твердого тела // Природа. 1985. №9. С.1733.
- 3 Heinz T.F., Loy M.M.T., Thomson W.A. // Phys. Rev. Lett. 1985. V.51. P.63.
- 4 Емельянов В.И., Коротеев Н.И. // Успехи физических наук. 1981. Т.135. С.345361.