

ГЕНЕРАЦИЯ ОТРАЖЕННОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

О.А.Акципетров, С.Б.Апухтина, К.А.Воротилов¹), Е.Д.Мишина¹),
А.А.Никулин, А.С.Сигов¹)

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова
119899, Москва*

¹*Московский институт радиотехники, электроники и автоматики
117454, Москва*

Поступила в редакцию 21 октября 1991 г.

Впервые наблюдалась генерация отраженной второй гармоники в тонких сегнетоэлектрических пленках в области фазового перехода. Обнаружено нарушение фундаментальных поляризационных правил отбора для второй гармоники (нарушение "р, s-запрета") в средах с мелкомасштабной неоднородностью.

В последние годы генерация отраженной второй гармоники получила широкое распространение в исследовании свойств поверхности ¹, границ раздела ² и тонких пленок ³.

Генерация отраженной второй гармоники подчиняется весьма универсальным поляризационным правилам отбора, обнаруженным в работе ⁴ и названным поляризационными запретами. Эти правила отбора запрещают генерацию s-поляризованной изотропной отраженной второй гармоники на гладких поверхностях и в однородных тонких пленках.

Нарушение поляризационных правил отбора при генерации второй гармоники на шероховатой поверхности полупроводников и металлов было обнаружено в работе ⁵. Роль же неоднородности среды в нарушении поляризационных запретов до настоящего времени была неясна. Тонкие сегнетоэлектрические пленки представляют удобный объект для таких исследований в силу своей неоднородности, связанной либо поликристаллическим, либо с полидоменным их строением.

В работе исследовалась генерация отраженной второй гармоники в пленках ЦТС (цирконий-титан-свинцовая текстура), приготовленных на поверхности монокристаллов кремния "золь-гель"-методом. Поликристаллические пленки ЦТС с характерным размером кристаллитов $\Delta \sim 300 - 1000 \text{ \AA}$ имели толщину $d \sim 0,5 \text{ мкм}$. В качестве накачки использовалось р-поляризованное излучение YAG: Nd³⁺-лазера с длиной волны $\lambda = 1060 \text{ нм}$. Температура пленок варьировалась в диапазоне $T \sim 300 - 700 \text{ К}$, в котором у пленок должен наблюдаться сегнетоэлектрический фазовый переход.

На рис.1а приведена температурная зависимость интенсивности отраженной второй гармоники $I_{2\omega}$. Начальный этап нагрева от 300 до 600 К сопровождается небольшим уменьшением $I_{2\omega}$, по-видимому, связанным с температурными изменениями оптических констант в сегнетофазе. Вблизи $T \sim 620 \text{ К}$ наблюдается резкое уменьшение интенсивности второй гармоники, связанное с переходом в паразлектрическую фазу. Зависимость $I_{2\omega}(T)$ при $T \sim 650 \text{ К}$ выходит на плато со значениями интенсивности второй гармоники, соизмеримыми с сигналом от поверхности подложки (кремния). Зависимость $I_{2\omega}(T)$ качественно соответствует температурной зависимости для спонтанной поляризации, являющейся параметром порядка при переходе в полярную фазу. Аналогичная температурная зависимость для запрещенной правилами отбора

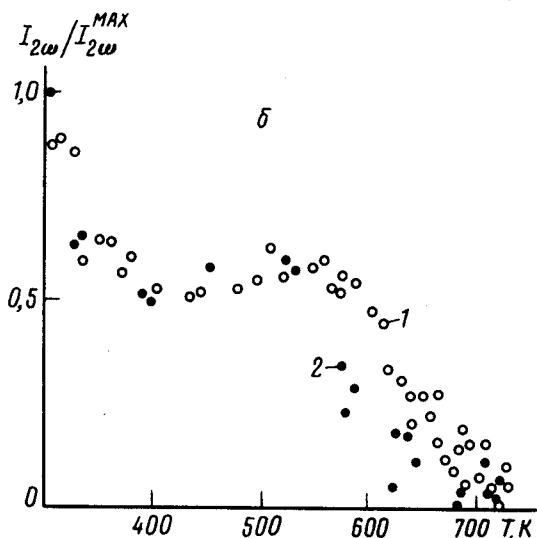
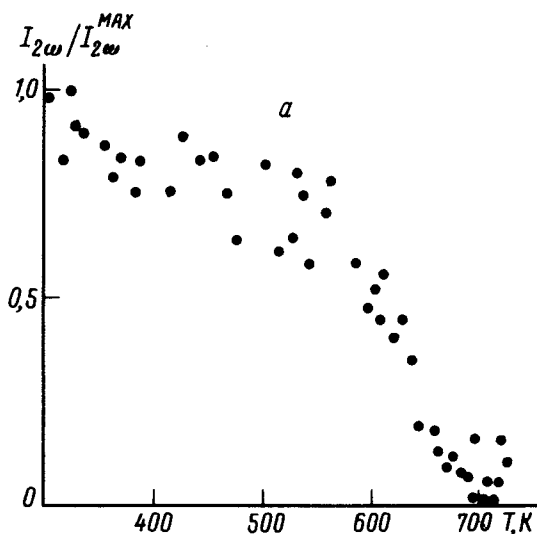


Рис. 1. Температурная зависимость нормированной интенсивности отраженной второй гармоники при p -поляризованной накачке: a - для полного сигнала второй гармоники, b - для s -поляризованной (зависимость 1(\circ)) и p -поляризованной (зависимость 2(\bullet)) компонент второй гармоники

s -поляризованной второй гармоники приведена на рис.16 (зависимость 1). Соответствующая зависимость для p -поляризованной второй гармоники - рис.16 (зависимость 2). Нарушение p, s -запрета и большая величина обнаруженной запрещенной второй гармоники, соизмеримая с величиной разрешенной p -гармоники, является следствием сильной неоднородности пленок в обеих фазах.

При рассмотрении нелинейного отклика поликристаллическую пленку можно разделить на области, имеющие характерные нелинейно-оптические источники: внутренние области кристаллитов и приграничные слои толщиной 2δ (рис.2). На расстоянии $\ll \delta$ от границы чувствуется нарушение симметрии среды из-за наличия ограничивающей поверхности. Поэтому в обеих фазах приграничный слой имеет ненулевую дипольную восприимчивость второго порядка $\hat{\chi}^{(\beta, S)}$, $\beta = (\Sigma, \Pi)$, здесь и далее индексы Σ и Π обозначают сегнето- и параэлектрическую фазы, а индексы S и V относятся к поверхности и объему кристаллита. В сегнетоэлектрической фазе решетка кристаллита нецентросимметрична - нелинейный отклик в объеме описывается дипольной восприимчивостью $\hat{\chi}^{(\Sigma, V)}$, в параэлектрической фазе решетка центросимметрична и дипольная восприимчивость объема обращается в нуль. Объемный отклик на частоте второй гармоники появляется в следующем порядке мультипольного разложения и описывается квадрупольной восприимчивостью $\hat{\chi}^{(\Pi, V)}$ ¹. В сег-

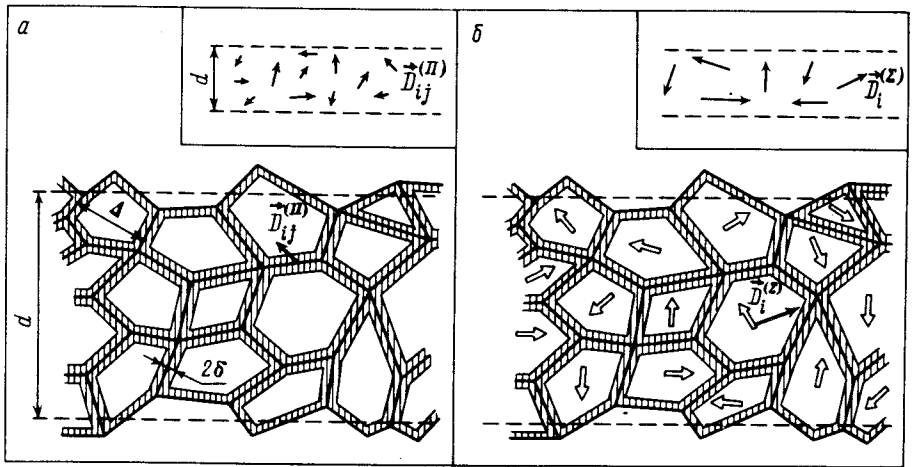


Рис. 2. Структура пленок в параэлектрической (а) и сегнетоэлектрической (б) фазах. Светлыми стрелками показаны направления сегнетоэлектрических осей в микрокристаллитах. Заштрихованные и незаштрихованные участки соответствуют областям с различными типами нелинейно-оптического отклика. На вставках показаны эквивалентные системы точечных диполей, описывающие нелинейную поляризацию пленки в пара- и сегнетоэлектрической фазах

нетоэлектрической фазе отношение вкладов внутренней и приповерхностной областей в дипольный момент кристаллита, индуцированный на частоте второй гармоники, порядка $\Delta/\delta \gg 1$, где Δ - характерный размер кристаллитов ($\Delta \ll d$). В параэлектрической фазе отношение объемного и поверхностного вкладов порядка $\Delta/d \ll 1$. Поэтому в сегнето- и параэлектрической фазах достаточно учитывать лишь объемный и поверхностный вклады соответственно.

В длинноволновом пределе (поскольку $\Delta \ll \lambda$) поляризацию пленки на частоте второй гармоники можно описать совокупностью точечных диполей (вставки на рис.2). В сегнетофазе это дипольные моменты $\vec{D}^{(\Sigma)}(2\omega)$ внутренних областей кристаллитов. Для дипольного момента i -го кристаллита имеем:

$$\vec{D}_i^{(\Sigma)}(2\omega) = V_i \hat{\chi}_i^{(\Sigma,V)}(2\omega) : \vec{E}_i(\omega) \vec{E}_i(\omega), \quad (1)$$

где V_i - объем кристаллита, $\vec{E}_i(\omega)$ - локальное значение электрического поля накачки. В парафазе роль точечных диполей играют дипольные моменты $\vec{D}^{(\Pi)}(2\omega)$, индуцированные на микрокристаллитных гранях. Для грани, разделяющей i -й и j -й кристаллиты, имеем:

$$\vec{D}_{ij}^{(\Pi)}(2\omega) = 2S_{ij} \delta \hat{\chi}_{ij}^{(\Pi,S)}(2\omega) : \vec{E}_i(\omega) \vec{E}_j(\omega), \quad (2)$$

где S_{ij} - площадь грани. Диполи $\vec{D}^{(\beta)}(2\omega)$ распределены в пленке со средней объемной плотностью $n^{(\beta)}$:

$$n^{(\Sigma)} \sim 1 / \langle V_i \rangle,$$

$$n^{(\Pi)} \sim \langle N_i \rangle / (2 \langle V_i \rangle) \sim (36\pi)^{1/3} / (2\Delta \langle S_{ij} \rangle) \approx 3 / (\Delta \langle S_{ij} \rangle), \quad (3)$$

где N_i - число граней i -го кристаллита, $\Delta \equiv \langle V_i \rangle^{1/3}$, угловые скобки обозначают статистическое усреднение по различным кристаллитам.

Для плоской волны накачки в случайно-неоднородной среде диффузная и деполаризованная компонента излучения второй гармоники возникает за счет флуктуаций нелинейной поляризации. В исследуемой системе такие флуктуации обусловлены поведением компонент тензоров $\hat{\chi}_i^{(\Sigma,V)}$ и $\hat{\chi}_{ij}^{(\Pi,S)}$. Ес-

тественно предположить, что ввиду хаотичности в ориентации кристаллитов и их граней $\langle \hat{\chi}_i^{(\Sigma, V)} \rangle = \langle \hat{\chi}_{ij}^{(\Pi, S)} \rangle = 0$. Усреднение $\hat{\chi}_{ij}^{(\Pi, S)}$ проводится лишь по внутренним межкристаллитным границам, поскольку при рассмотрении диффузной компоненты второй гармоники можно пренебречь регулярным вкладом внешних граней из-за их малого статистического веса при развитой внутренней поверхности пленки. Тогда $\langle \bar{D}_i^{(\Sigma)}(2\omega) \rangle = \langle \bar{D}_{ij}^{(\Pi)}(2\omega) \rangle = 0$ - излучение, генерируемое этими диполями, полностью диффузно и деполяризовано. Если $l_{\parallel, \perp}^{(\beta)} \ll \lambda$, где $l_{\parallel}^{(\beta)}$ и $l_{\perp}^{(\beta)}$ - длины корреляции, характеризующие пространственные масштабы флуктуаций $\bar{D}^{(\beta)}(2\omega)$ соответственно в плоскости пленки и в направлении нормали к ней (естественно предположить, что в данной системе $l_{\parallel, \perp}^{(\beta)} \sim \Delta$), то мощность диффузного излучения второй гармоники в телесный угол 2π ср над пленкой определяется соотношением

$$W^{(\beta)}(2\omega) \sim l_{\perp}^{(\beta)} (l_{\parallel}^{(\beta)} n^{(\beta)})^2 \langle |\bar{D}^{(\beta)}(2\omega)|^2 \rangle, \quad \beta = \Sigma, \Pi. \quad (4)$$

Учитывая (1) - (3), а также то, что для ненулевых компонент тензоров $\hat{\chi}^{(\Sigma, V)}$ и $\hat{\chi}^{(\Pi, S)}$ справедлива оценка $|\chi^{(\Sigma, V)}| \sim |\chi^{(\Pi, S)}|$, получим оценку для отношения мощностей диффузного излучения второй гармоники в сегнето- и параэлектрической фазах:

$$\gamma \equiv W^{(\Sigma)}(2\omega)/W^{(\Pi)}(2\omega) \sim 0,03 \frac{l_{\perp}^{(\Sigma)} (l_{\parallel}^{(\Sigma)} \Delta)^2}{l_{\perp}^{(\Pi)} (l_{\parallel}^{(\Pi)} \delta)^2}. \quad (5)$$

При $\gamma \sim 100$ (экспериментальная оценка) и $l_{\perp, \parallel}^{(\Sigma)} \sim l_{\perp, \parallel}^{(\Pi)}$ получаем $\Delta/\delta \sim 50$, т.е. для $\delta = 10 \text{ \AA}$ имеем $\Delta \sim 500 \text{ \AA}$, что качественно согласуется с параметрами структуры исследуемой системы.

Таким образом, нами впервые наблюдалась генерация отраженной второй гармоники в тонких сегнетоэлектрических пленках в области фазового перехода. Обнаружено нарушение p, s -запрета, связанное с флуктуациями нелинейной восприимчивости в сильнеоднородных структурах.

Авторы благодарят Л.В.Келдыша за интерес к работе и полезные замечания.

-
1. Шен И., Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989, с.450.
 2. Richmond G.L., Robinson J.M., Shannon V.L., Progress in Surface Science, 1988, 28, 1.
 3. Petty M. et al., Electronics Let., 1986, 22, 460; Ledoux I. et al., Thin Solid Films, 1988, 160, 217; Mukherjee A. et al., Opt. Comm., 1990, 76, 220.
 4. Акципетров О.А., Баранова И.М., Ильинский Ю.А., ЖЭТФ, 1986, 91, 287.
 5. Акципетров О.А., Кулюк Л.Л., Петухов А.В. и др. Письма в ЖТФ, 1986, 12, 1345.