

АНОМАЛЬНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ СВЕТА В ТИТАНАТЕ БАРИЯ С ПРИМЕСЬЮ ЖЕЛЕЗА

Э.В.Бурсиан, В.Г.Залесский, А.А.Лужков, В.В.Маслов

*Российский государственный педагогический университет
191186 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 17 июля 1996 г.

Измерена температурная эволюция угловой зависимости интенсивности второй гармоники света в титанате бария с примесью железа в области перехода из кубической в тетрагональную фазу. Обнаружена необычная асимметрия углового распределения этой интенсивности в области температур, отвечающих пику на температурной зависимости интегральной интенсивности. Обсуждаются возможные физические механизмы этих аномалий.

PACS: 42.65.-k, 78.20.-e

Аномальный характер температурной зависимости генерации второй гармоники (ГВГ) света в BaTiO_3 уже отмечался в работе [1]. Однако эти данные относились к области парафазы и связывались со специфическими предпереходными явлениями. Соответственно, в [1] наблюдался длинный (до 100 К) "хвост" интегральной интенсивности ВГ $J_2(T)$ в парафазе.

Другой тип аномалий $J_2(T)$ в монокристаллах BaTiO_3 с примесью железа (Fe^{3+}) был обнаружен в работе [2]. Для этих образцов оказалось, что J_2 имеет пик при температуре $T = T_c \pm 1$ К, где под T_c в [2] принималась точка обращения в ноль спонтанного двупреломления. Причем этот пик наиболее ярко был выражен при охлаждении, а при нагревании он был слабо заметен.

На основании простых модельных представлений о фазовом переходе в примесном материале как о процессе, сопровождаемом существенно неоднородным распределением сегнетоэлектрического параметра порядка, можно выделить два основных механизма возникновения такого рода пиков. Одним из них является механизм типа гиперопалесценции [3], связанный с тепловыми или пространственными флуктуациями параметра порядка. С другой стороны, поскольку похожий пик наблюдался при переходе из несоизмеримой фазы в сегнетоэлектрическую [4], можно также предположить, что его причиной является просто усиление ГВГ за счет квазисинхронизма, обусловленного периодически доменными или гетерофазными структурами. О наличии таких структур в титанате бария вблизи T_c при переходе из кубической в тетрагональную фазу неоднократно сообщалось в литературе (см., например, [5, 6]).

Для экспериментальной проверки этих гипотез нами была исследована температурная эволюция угловой зависимости интенсивности ВГ $I_2(\varphi)$. Измерения проводились на монокристаллических образцах, вырезанных вдоль кристаллографического направления [100]. Толщина образцов составляла 0.2 мм. Угол отсчитывался от направления падающего луча в плоскости (001). Источником излучения служил неодимовый лазер ($\lambda = 1.06$ мкм), работающий в режиме одиночных импульсов. Мощность импульса составляла 1 МВт, длительность – 20 нс. Вторая гармоника регистрировалась фотозлектронным умножителем, расположенном на монохроматоре. Поскольку было совершенно невозможно разместить регистрирующее оборудование непосредственно на гониометре,

нами был использован гибкий световод, соединенный со входом монохроматора.

На рис.1 представлены экспериментальные зависимости относительной интенсивности от угла наблюдения при трех различных температурах $T_F < T_m < T_P$. Здесь $T_F = 34^\circ\text{C}$ соответствует области глубокой сегнетофазы, $T_m \approx T_c = 83.5^\circ\text{C}$ – температура аномального пика $J_2(T)$, а $T_P = 92^\circ\text{C}$ соответствует области парафазы (с точки зрения спонтанного дупреломления). На рис.2 изображена зависимость I_2 от температуры при двух фиксированных углах, один из которых соответствует максимальному значению I_2 . Все измерения проводились в режиме охлаждения. Из этих рисунков непосредственно видно основное свойство ГВГ в данном случае – асимметрия $I_2(\varphi)$ по углу в области температур, отвечающих аномальному пику $J_2(T)$. Наиболее характерно это проявляется на рис.2, на котором температурная зависимость $I_2(\varphi = -5^\circ)$ имеет четко выраженный максимум, в то время как $I_2(\varphi = 10^\circ)$ меняется почти монотонно.

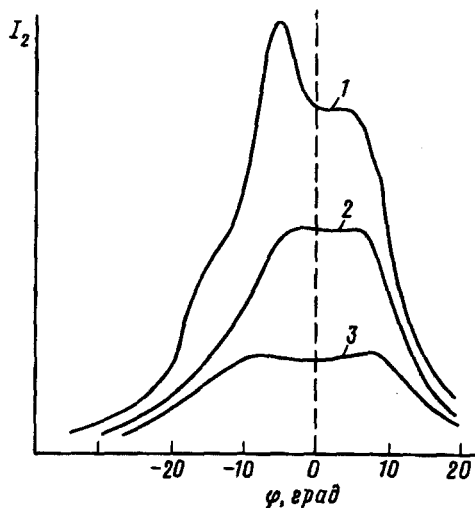


Рис.1. Угловое распределение интенсивности ВГ $I_2(\varphi)$ (в отн. ед.) при различных температурах: 1 – $T = 83^\circ\text{C}$, 2 – $T = 34^\circ\text{C}$, 3 – $T = 92^\circ\text{C}$

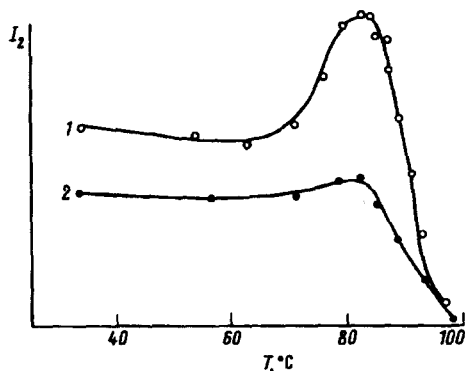


Рис.2. Температурные зависимости интенсивности ВГ $I_2(\varphi)$ (в отн. ед.) при фиксированных углах наблюдения: 1 – $\varphi = -5^\circ$, 2 – $\varphi = 10^\circ$

Какой же из упомянутых двух механизмов ближе всего соответствует полученным экспериментальным данным? Прежде всего, механизм типа гиперопалесценции следует отвергнуть по нескольким причинам. Очевидно, источником аномалий не могут быть тепловые флуктуации, так как их корреляционный радиус мал в силу первородности перехода в чистом кристалле и явного замытия в легированном. Если предположить, что флуктуации не тепловые, а геометрические и пик обусловлен ростом среднего размера кластеров (областей с одинаковым направлением спонтанной поляризации), то в этом случае угловая зависимость $I_2(\varphi)$ должна быть симметричной. По-видимому, такой механизм соответствует ГВГ в парафазе (кривая 3 на рис.1), что согласуется также с работой [1]. При этом, так как параметр порядка в разных кластерах

ориентирован случайным образом, его среднее значение равно нулю, поэтому двупреломление в парафазе ($T > T_c$) отсутствует.

Остановимся теперь на механизме, основанном на явлении квазисинхронизма. Предположим, что в кристалле существует периодическое распределение нелинейной восприимчивости, связанное, например, с периодической доменной структурой. Согласно [7], в этом случае интенсивность ВГ будет наибольшей для направлений, в которых минимальна величина $Q_{\pm} = |k_2(\varphi) - 2k_1 \pm q|$, где k_1 – волновой вектор падающей волны, $k_2(\varphi)$ – волновой вектор ВГ, рассеянной под углом φ , а q – волновой вектор периодической структуры ($q = 2\pi/d$, где d – период структуры). Предположим теперь, что q направлен вдоль оси типа [110]. Тогда очевидно [7], что $I_2(\varphi) = f(\lambda Q_+) + f(\lambda Q_-)$ будет асимметрично (здесь $f(x)$ – симметричная функция). Причем, если $Q_+ \ll k_2 - 2k_1$ и, соответственно, $Q_+ \ll Q_-$, то на температурной зависимости $J_2(T)$ будет существовать пик в той области температур, где такая структура существует. Мы, конечно, используем тот факт, что в рассматриваемом материале невозможен фазовый синхронизм при однородном распределении нелинейной восприимчивости.

Периодическими структурами упомянутого выше типа могли бы быть 90° доменные стенки, ориентированные в направлении [110] [6], наводимые электрическим полем за счет оптического детектирования. Отметим, что и ориентация периодических гетерофазных сверхструктур, наблюдавшихся в титанате бария вблизи перехода из кубической в тетрагональную фазу также соответствует направлению [110] [5].

Оценим период этих структур, считая, что пик соответствует $Q_+ = 0$. Тогда $d = \lambda / (2\sqrt{2}|\varphi_m|) = 4$ мкм.

Таким образом, можно заключить, что наблюдавшаяся в работе [2] температурная аномалия ГВГ может быть объяснена возникновением промежуточных периодических структур при фазовом переходе из парафазы в сегнетофазу.

Выражаем признательность Н.Н.Крайник и Л.С.Камзиной за полезные обсуждения рассмотренных в статье вопросов.

Работа поддержана грантом 96-02-16958 Российского фонда фундаментальных исследований.

1. Г.В.Либертс, П.П.Капостиный, Ю.Л.Звиргзс, Изв. АН СССР сер. физ. **49**, 259 (1985).
2. В.Г.Залесский, В.В.Маслов, Э.В.Бурсиан, Тез. докл. XIV Всероссийск. конф. физ. сегнетоэлектриков, Иваново, 1995.
3. В.Н.Моисеенко, В.С.Горелик, В.Н.Шарайчук, Кратк. сообщ. по физике (ФИАН), N 5/6, 31 (1992).
4. В.Н.Моисеенко, В.И.Пастухов, Ю.И.Богатырев, УФЖ **34**, 187 (1989).
5. А.Т.Анистратов, С.Б.Кругляшов, Кристаллография **36**, 1024 (1991).
6. V.A.Borodina, *Ferroelectrics* **111**, 277 (1990).
7. А.Н.Втюрин, А.Ф.Шабанов, К.С.Александров, ЖЭТФ **77**, 2358 (1979).