

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В МОНОКРИСТАЛЛЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ МЕТОДАМИ ГЕНЕРАЦИИ КОГЕРЕНТНОЙ И НЕКОГЕРЕНТНОЙ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ

*Е. Д. Мишина, А. И. Морозов\*, А. С. Сигов\*\*, Н. Э. Шерстюк\*\*\**

*Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики  
(технический университет)  
117454, Москва, Россия*

*О. А. Акципетров*

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

*В. В. Леманов*

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук  
194021, Санкт-Петербург, Россия*

*Т. Расинг\*\*\*\**

*Институт материалов, Университет г. Наймеген, Нидерланды*

Поступила в редакцию 24 июля 2001 г.

Методом генерации второй оптической гармоники исследован поверхностный фазовый переход в кристалле  $\text{SrTiO}_3$ . Особенности в нелинейно-оптическом отклике обнаружены при температуре  $T^* = 145$  К, которая на 40 К превышает температуру  $T_c$  структурного фазового перехода в объеме кристалла. Изучено явление нелинейной критической опалесценции в объеме кристалла, вызванное наличием точечных дефектов. Поле второй гармоники и интенсивность критической опалесценции рассчитаны на основе феноменологической модели нелинейно-оптических процессов с использованием теории фазовых переходов Ландау.

PACS: 64.60.Fr, 64.70.Kb, 68.35.Rh, 42.65.Ky

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Монокристалл титаната стронция  $\text{SrTiO}_3$  (СТО) является примером кристалла со структурой перовскита. Такую же структуру имеют многие другие материалы, широко используемые в современной технологии: сегнетоэлектрики, пьезоэлектрики, высокотемпературные сверхпроводники, материалы с колоссальным магнитосопротивлением. За три пре-

дыдущих десятилетия кристаллы СТО были всесторонне исследованы методами диэлектрической и ИК-спектроскопии, рамановского, рентгеновского и нейтронного рассеяний (см. обзор [1]). СТО является потенциальным сегнетоэлектриком, в котором сегнетоэлектрический фазовый переход подавлен квантовыми флуктуациями [1]. При температуре  $T_q \approx 40$  К кристалл СТО переходит в квантовое параэлектрическое состояние [2, 3]. При температуре  $T_c = 105$  К в кристалле наблюдается структурный фазовый переход из высокотемпературной кубической фазы (с точечной группой  $m\bar{3}m$ ) в низкотемпературную тетрагональную фазу (с точечной

\*E-mail: mor-alexandr@yandex.ru

\*\*E-mail: sigov@exodus.mirea.ac.ru

\*\*\*E-mail: nesherstuk@mail.ru

\*\*\*\*Th. Rasing

группой  $4/m\bar{3}m$ ). Фазовый переход близок к переходу второго рода и вызван смягчением поперечной оптической фононной моды в  $R$ -точке на границе зоны Бриллюэна. Мягкие моды непередемпфированы и наблюдаются достаточно близко к точке фазового перехода [4].

Возобновление интереса к кристаллу СТО связано прежде всего с обнаружением некоторых новых аномалий в диэлектрических и оптических свойствах, в особенности вблизи  $T_q$  и  $T_c$ . В частности, исследования оптического рассеяния при  $T < T_q$  показали, что в этом диапазоне температур структура центрального пика становится более сложной, чем в высокотемпературной области. Он содержит несколько спектральных компонент, в частности, запрещенные симметричными правилами отбора [5]. В области структурного фазового перехода были обнаружены особенности в рентгеновском и нейтронном рассеяниях [6, 7]. В индикатрисах рассеяния проявились два масштаба: на фоне обычного пика с довольно большой шириной ( $\Delta\theta \approx 10\text{--}20^\circ$ ) в непосредственной близости от  $T_c$  был обнаружен узкий пик ( $\Delta\theta \approx 1\text{--}2^\circ$ ). Широкий пик с малой корреляционной длиной соответствует объему вещества, узкий пик — приповерхностной области. В тонких пленках СТО были исследованы особенности оптического фононного пика в зависимости от толщины пленок [8].

Размерные эффекты при фазовых переходах в объеме и на поверхности исследуются с 50-х годов. Вследствие развития технологий и возможности получения высококачественных тонких пленок технологически важных материалов (ферромагнетиков и сегнетоэлектриков, см. обзор [9]) в последнее десятилетие возобновился интерес к исследованию этих явлений. Отличие температуры фазового перехода на поверхности от значения в объеме было предсказано впервые для магнитных [10], а позднее для структурных фазовых переходов [11]. Сдвиг температуры поверхностного фазового перехода зависит от качества поверхности (наличия дефектов, дислокаций, адсорбированных молекул, напряжений), однако даже на идеальной поверхности кристалла этот сдвиг отличен от нуля [12].

Основными экспериментальными методиками, чувствительными к структуре поверхности, являются сканирующие микроскопии, дифракция медленных электронов, дифракция рентгеновских лучей под скользящими углами, генерация второй оптической гармоники. Перечислим здесь только несколько работ, вышедших в последние годы и посвященных исследованию поверхностных фазовых переходов. В работе [13] методом сканирующей тун-

нельной микроскопии исследован механизм роста доменов  $7 \times 7$  из фазы  $1 \times 1$  на поверхности Si(111). В работе [14] методом дифракции медленных электронов изучены особенности фазового перехода на поверхности алмаза (111), включая кинетику и электронную структуру. В работе [15] методом дифракции рентгеновских лучей под скользящими углами исследован приповерхностный фазовый переход в кристалле  $\text{ND}_4\text{Cl}$ .

Однако необходимо иметь в виду, что каждая из методик имеет собственную, отличную от других, глубину зондирования. Поэтому результаты исследования поверхностных фазовых переходов различными методами могут различаться. Необходимо также учитывать, что экспериментально невозможно получить идеальную поверхность как поверхность «разрезанного» плоскостью бесконечного кристалла. Даже в вакууме образованные при таком «разрезе» свободные связи взаимодействуют друг с другом или с адсорбированными атомами, что приводит к реконструкции поверхности. Возникает некоторое противоречие: методики, чувствительные к свойствам верхнего слоя атомов, исследуют реконструированную поверхность, а проникающие методики исследуют приповерхностный слой, толщина которого зависит от методики.

Особенность методики, основанной на генерации второй гармоники, состоит в том, что в зависимости от объекта и экспериментальной конфигурации данная методика может быть чувствительной и к структуре верхнего слоя кристалла на глубине одного-двух периодов решетки (т. е. собственно поверхности), и к структуре нескольких (порядка десяти) приповерхностных атомных слоев, и к объему. Эти особенности используются для исследования фазовых переходов различных типов. Так, например, методом генерации второй гармоники в работах [16, 17] исследовалась реконструкция поверхности, в работах [18, 19] — сегнетоэлектрический фазовый переход в объеме пленки, в работах [20, 21] — ориентационный фазовый переход в монослое молекул на поверхности воды, в работе [22] — фазовый переход в сверхтонкой (два монослоя) пленке ПВХ.

В общем случае анализ сигнала второй гармоники для получения информации о структуре основывается на исследовании зависимости интенсивности  $I^{2\omega}$  когерентной второй гармоники от ориентации векторов напряженностей электрического поля падающего и детектируемого излучения по отношению к некоторым выделенным по симметрии направлениям на поверхности или в объеме исследуемого образца, характеризуемым азимутальным углом

образца. Выделенными направлениями могут быть, например, в монокристалле — кристаллографические оси, в тонких пленках (ленгмюровских, напыленных) — направления формирования структуры. В зависимости от того, какая из ориентаций (электрического поля волн или кристалла) сохраняется в лабораторной системе координат, а какая изменяется, исследуются либо поляризационные зависимости при заданном положении образца, либо азимутальные зависимости интенсивности второй гармоники в различных поляризационных конфигурациях.

При наличии пространственной неоднородности среды в ней, помимо когерентной второй гармоники, генерируется некогерентная вторая гармоника. Разделение этих двух компонент проводится на основе исследования индикатрисы рассеяния (зависимости интенсивности второй гармоники от полярного угла).

В настоящей работе мы продемонстрировали, каким образом в центросимметричной среде возможно разделение поверхностного и объемного вкладов в интенсивность второй гармоники. Показано, что температурные зависимости объемного вклада когерентной второй гармоники имеют особенности при  $T_c$ . В поверхностном вкладе когерентной второй гармоники аналогичные особенности наблюдаются при другой температуре  $T^*$ . Эти особенности отнесены нами к поверхностному фазовому переходу, а температура  $T^*$  определена как температура поверхностного фазового перехода. В продолжение исследований работы [23] нами изучены конфигурации, в которых объемный вклад подавлен, а также конфигурации, в которых присутствуют и объемный, и поверхностный вклады. Нами изучено нелинейно-оптическое рассеяние света (некогерентный вклад в интенсивность второй гармоники) в кристалле СТО вблизи точки структурного фазового перехода. Следуя терминологии Горелика [24], мы используем термин «критическая гиперопалесценция» для объединения двух явлений: гиперкомбинационного и гиперрэлеевского рассеяния. Важным, с точки зрения нелинейной оптики, является то, что при исследуемом переходе обе фазы, и низкотемпературная, и высокотемпературная, являются центросимметричными, т. е. генерация второй гармоники запрещена в дипольном приближении. В работе предложена методика расчета интенсивности критической гиперопалесценции для фазового перехода, при котором в обеих фазах генерация второй гармоники разрешена только в квадрупольном приближении. Отметим, что критическая гиперопалесценция при несегнетоэлектрическом (структурном)

фазовом переходе исследуется впервые, в то время как для сегнетоэлектрического фазового перехода это явление было исследовано в работах [24, 25].

Настоящая статья построена следующим образом. Во втором разделе изложена методика разделения объемного и поверхностного вкладов в интенсивность второй гармоники. В разд. 3 и 4 рассматриваются феноменологические модели, описывающие температурные зависимости полей когерентной и некогерентной второй гармоники соответственно. В разд. 5 представлено описание экспериментальной установки. В разд. 6–8 приведены результаты исследования методом генерации второй гармоники объемного и поверхностного фазовых переходов, а также явления нелинейной критической опалесценции.

## 2. НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА РАЗДЕЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО И ОБЪЕМНОГО ВКЛАДОВ В ИНТЕНСИВНОСТЬ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

Нелинейно-оптическая методика разделения поверхностного и объемного вкладов в генерацию второй гармоники основана на принципиальной роли симметрии среды в возникновении нелинейной поляризации, а также на особенностях распространения волны второй гармоники.

Феноменологическое описание нелинейной поляризации основано на разложении нелинейной поляризации  $\mathbf{P}(2\omega)$  по мультиполям

$$\mathbf{P}(2\omega) = \mathbf{P}^D(2\omega) + \mathbf{P}^Q(2\omega) + \dots \quad (1)$$

Первое слагаемое в этом выражении представляет собой дипольную поляризацию:

$$P_i^D(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)D} E_j(\omega) E_k(\omega), \quad (2)$$

второе слагаемое описывает квадрупольную поляризацию:

$$P_i^Q(2\omega) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left( \chi_{ijkl}^{(2)Q} E_k(\omega) E_l(\omega) \right) \quad (3)$$

( $\chi_{ijk}^{(2)D}$  и  $\chi_{ijkl}^{(2)Q}$  — компоненты тензоров квадратичной дипольной и квадрупольной восприимчивостей соответственно,  $\mathbf{E}(\omega)$  — напряженность электрического поля падающей волны). Каждое последующее слагаемое в выражении (1) для нелинейной поляризации много меньше предыдущего, в частности

$$\chi^{(2)Q} \sim (r_0/\lambda)\chi^{(2)D}$$

( $r_0$  — борковский радиус,  $\lambda$  — длина волны излучения основной частоты).

В объеме centrosymmetricной среды  $\chi^{(2)D} = 0$ , дипольная поляризация отсутствует. Введение границы принципиально меняет симметрию, поскольку для поверхностных атомов окружение со стороны объема и со стороны вакуума различно. Кроме того, у нескольких приповерхностных слоев элементарная ячейка деформирована вдоль нормали к поверхности вследствие различия во взаимодействии с внешними (со стороны поверхности) и внутренними (со стороны объема) атомами. Поэтому поверхностные слои любого, даже centrosymmetricного кристалла, являются неcentrosymmetricными. Объем centrosymmetricной среды описывается квадрупольной поляризацией, а приповерхностные слои — дипольной поляризацией

$$P_i^{surf}(2\omega) = \chi_{ijk}^{(2)surf} E_j(\omega) E_k(\omega).$$

Это означает, что для такой среды объемная генерация второй гармоники является относительно слабой, а поверхностная — относительно сильной (в пересчете на единицу объема среды). Если учесть, что объемы, которые описываются поверхностной (дипольной) и объемной (квадрупольной) восприимчивостями, также различаются на несколько порядков, то сигналы от объема и поверхности вещества оказываются сравнимыми и становятся возможной диагностика приповерхностного слоя толщиной в несколько периодов кристаллической решетки (1–5 нм). На вставке к рис. 1 условно изображены приповерхностная область кристалла и объем, описываемые соответственно дипольной и квадрупольной восприимчивостями.

Относительные вклады объема и поверхности в интенсивность второй гармоники определяются не только симметрией среды, но и геометрией эксперимента. Переходя от геометрии «на просвет» к геометрии «на отражение», можно еще на порядок увеличить относительный вклад поверхности в интенсивность второй гармоники. В общем случае поле на частоте второй гармоники, генерируемой полубесконечной centrosymmetricной средой, описывается выражением (см. [26])

$$\begin{aligned} E_i^{bulk Q}(2\omega) &= \int_0^\infty G_{ij}^{BQ}(z') P_j^{bulk Q}(z') dz' \approx \\ &\approx f_{2\omega} f_\omega^2 \left( \chi_{ilm}^{(2)bulk Q} \right) \frac{k_{z,\omega}}{2k_{z,\omega} \pm k_{z,2\omega}} \times \\ &\times \left\{ \exp \left[ i(2k_{z,\omega} \pm k_{z,2\omega}) l^{eff} \right] - 1 \right\} E_{0l}^\omega E_{0m}^\omega. \end{aligned} \quad (4)$$

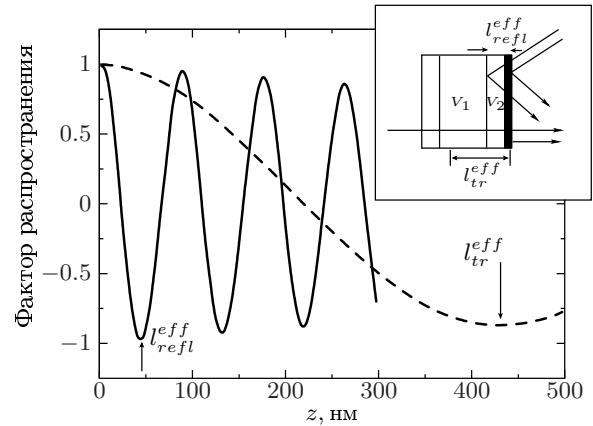


Рис. 1. Зависимости фактора распространения волны второй гармоники в геометриях «на просвет» (штриховая линия) и «на отражение» (сплошная линия). На вставке — характерные области генерации волны второй гармоники: поверхность  $S$  (черная толстая линия) и объемы  $V_1$  и  $V_2$ , различные в геометриях «на просвет» и «на отражение»

В выражении (4)  $E_{0l}^\omega$ ,  $E_{0m}^\omega$  — амплитуды соответствующих компонент поля падающей волны,  $f_\omega$ ,  $f_{2\omega}$  — френелевские факторы, определенные в [5], знак «+» соответствует отражению, а знак «-» — прохождению через среду. Функция Грина  $G^{BQ}(z)$ , умноженная на экспоненциальный множитель  $\exp[i(2k_{z,\omega} \pm k_{z,2\omega})z]$ , образует так называемый «фактор распространения», который осциллирует с координатой (см. рис. 1). Поэтому если поглощение среды невелико, нескомпенсированный вклад в результирующее поле второй гармоники генерируется с приповерхностной области эффективной толщиной  $l^{eff}$ , равной половине расстояния, на котором поле второй гармоники компенсируется. В случае слабого поглощения эффективная толщина определяется как

$$l^{eff} = \frac{\pi}{2k_\omega \pm k_{2\omega}} = \frac{\lambda_\omega}{4(n_\omega \pm n_{2\omega})}$$

со знаками «-» и «+», соответствующими случаям прохождения и отражения. Для кристалла СТО при  $\lambda_\omega = 739$  нм величина  $l^{eff}$  составляет в геометрии «на отражение»  $l_{refl}^{eff} = 40$  нм и в геометрии «на просвет»  $l_{tr}^{eff} = 420$  нм. Это означает, что вклад от объема в интенсивность второй гармоники в случае геометрии «на просвет» на два порядка превышает вклад от объема в случае геометрии «на отражение». Поэтому в геометрии «на отражение» на два порядка больше относительный вклад поверхности. Именно поэтому диагностика поверхности, если она

возможна для данного материала, существенно эффективнее в геометрии «на отражение».

Как было показано в работе [27], в среде с флуктуациями нелинейной поляризации  $\mathbf{P}(2\omega)$  (и пространственными, и временными) наряду с генерацией когерентной второй гармоники  $I_{coh}^{2\omega}$  происходит генерация некогерентной, или рассеянной, второй гармоники  $I_{scat}^{2\omega}$ :

$$I^{2\omega} = I_{scat}^{2\omega} + I_{coh}^{2\omega}.$$

Интенсивность некогерентной второй гармоники определяется корреляционной функцией  $\Phi_{i,j}(r_1, r_2)$  нелинейной поляризации [28]:

$$I_{scat}^{2\omega}(\mathbf{q}) \propto \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] \Phi_{i,j}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (5)$$

где

$$\Phi_{i,j}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \left( \langle P_i^{(2\omega)} \rangle - P_i^{(2\omega)}(\mathbf{r}_1) \right) \left( \langle P_j^{(2\omega)} \rangle - P_j^{(2\omega)}(\mathbf{r}_2) \right) \right\rangle \quad (6)$$

(символ  $\langle \rangle$  обозначает статистическое усреднение, в том числе и по реализациям беспорядка).

Когерентное излучение генерируется зеркально по отношению к падающему, т. е. его угловая диаграмма определяется только угловой расходимостью лазера (1–2 градуса). Угловая ширина рассеянного излучения зависит от соотношения размера неоднородности  $\Delta$  и длины волны  $\lambda$  и может меняться в пределах от  $\pi$  ( $\Delta \ll \lambda$ ) до величины, сравнимой с расходимостью лазера ( $\Delta \geq \lambda$ ) [27]. Методика разделения когерентного и некогерентного вкладов основана на исследовании индикатрисы рассеяния.

Поскольку некогерентное излучение имеет случайную фазу, компенсации поля по мере распространения не происходит. Поэтому рассеянное излучение на выходе из кристалла является результатом сложения интенсивностей второй гармоники (а не полей) от всего объема кристалла и нелинейно-оптического зондирования кристалла по глубине при генерации некогерентной второй гармоники не происходит. С другой стороны, поскольку интенсивность рассеяния «назад» существенно меньше, чем в направлении вдоль луча, доля рассеянного излучения в геометрии «на отражение» существенно ниже, чем в геометрии «на просвет». Очевидно, что и в той, и в другой геометрии вклад объема в интенсивность некогерентной второй гармоники существенно превосходит вклад поверхности, поэтому в

дальнейшем при обсуждении генерации некогерентной второй гармоники мы будем учитывать только объемный вклад.

### 3. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОЛЯ КОГЕРЕНТНОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Для получения температурных зависимостей интенсивности второй гармоники вблизи точки фазового перехода необходимо рассчитать температурные зависимости нелинейных восприимчивостей. В рамках теории фазовых переходов Ландау выражение для нелинейной восприимчивости в низкотемпературной фазе можно записать в виде

$$\chi_{ijkl}^{Q4mmm} = \chi_{ijkl}^{Qm3m} + \Delta\chi_{ijkl}^{Q4mmm}, \quad (7)$$

где

$$\Delta\chi_{ijkl}^{Q4mmm} = \theta_{ijklmn} \eta_m \eta_n, \quad (8)$$

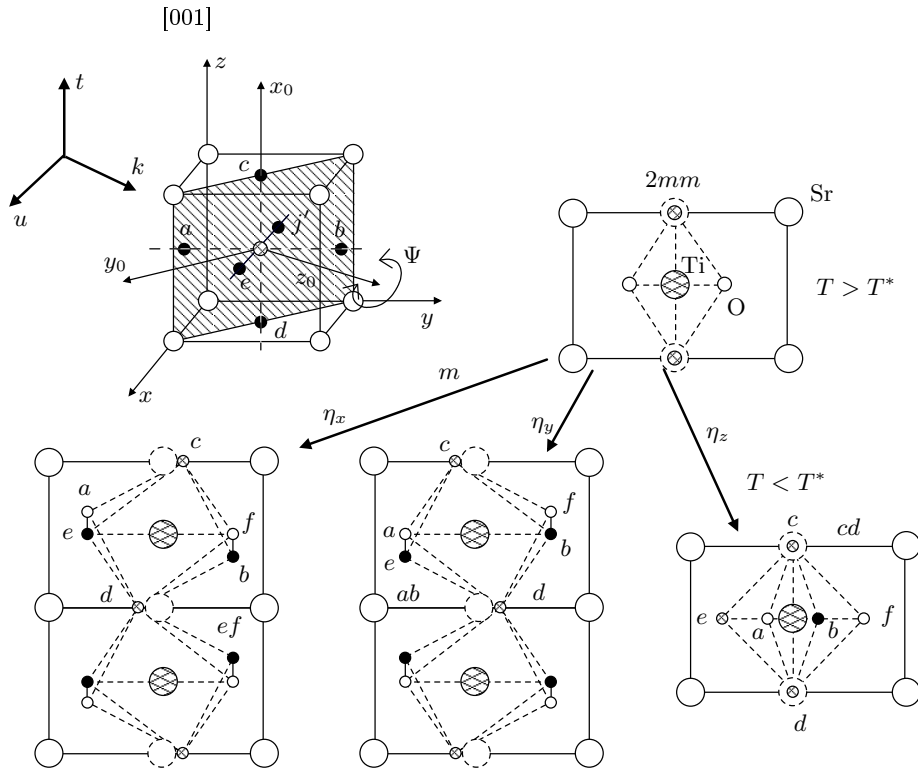
$\chi_{ijkl}^{Qm3m}$  — нелинейная восприимчивость,  $\theta_{ijklmn}$  — тензор шестого ранга (оба соответствуют высокотемпературной фазе),  $\eta$  — объемный параметр порядка. В кристалле СТО параметр порядка  $\eta_i$  — угол поворота кислородного октаэдра вокруг  $i$ -й кристаллографической оси (см. рис. 2). Первая не исчезающая добавка к  $\chi_{ijkl}^{Qm3m}$  квадратична по параметру порядка. Необходимо отметить, что такое представление восприимчивости в принципе аналогично представлению линейной восприимчивости, предложенному в работе [29]. В то же время в этой работе авторами не учитывается тензорный характер добавки к восприимчивости, который необходимо принимать во внимание как для линейных, так и для нелинейных восприимчивостей. В противном случае невозможно, например, получить отличие продольной и поперечной (по отношению к тетрагональной оси) линейных восприимчивостей в низкотемпературной фазе СТО.

Температурная зависимость параметра порядка определяется свободной энергией, которая в объеме идеального кристалла имеет вид [1]

$$F_B = F_0 + \int dV \left( \frac{A}{2} \sum_{i=1}^3 \eta_i^2 + \frac{D}{2} \sum_{i=1}^3 (\nabla \eta_i)^2 + \frac{B}{4} \left( \sum_{i=1}^3 \eta_i^2 \right)^2 - \frac{B_1}{4} \sum_{i=1}^3 (\eta_i^4) \right), \quad (9)$$

где

$$A = a(T - T_c), \quad B > B_1 > 0,$$



**Рис. 2.** Структура элементарной ячейки кристалла СТО в высокотемпературной фазе (вверху слева). Черными кружками обозначены атомы кислорода, образующие кислородный тетраэдр, угол поворота которого вокруг одной из кристаллических осей ( $x$ ,  $y$  или  $z$ ) равен соответствующей компоненте параметра порядка при структурном фазовом переходе.  $x_0y_0z_0$  — система координат, связанная с поверхностью (110);  $tuk$  — лабораторная система координат;  $\Psi$  — азимутальный угол, отсчитываемый между осью  $t$  лабораторной системы координат и осью (001) кристалла (или осью  $x_0$  поверхностной системы координат) при его вращении вокруг нормали к поверхности. Внизу — расположение атомов элементарной ячейки поверхностного слоя в низкотемпературной фазе в случае вращения кислородного тетраэдра вокруг осей (слева направо)  $x$ ,  $y$  или  $z$ ; вверху справа — то же в высокотемпературной фазе. Для удобства сопоставления объемной и поверхностной элементарных ячеек атомы кислорода обозначены также буквами

$a$  и  $D$  — константы разложения Ландау. Для кристалла СТО  $a = 5.4 \cdot 10^{-3}$  эВ·К<sup>-1</sup>,  $D = 3.7 \cdot 10^{-15}$  эВ·см<sup>2</sup> [30].

Выше  $T_c$  имеем  $\eta = 0$ , ниже  $T_c$  имеем  $\eta \propto \tau^{1/2}$ , где  $\tau = |T_c - T|/T_c$  — приведенная температура. Следовательно, ниже  $T_c$  температурная зависимость добавки к нелинейной восприимчивости, а значит, и к полю второй гармоники линейна по температуре:

$$E^{2\omega} \propto \chi_{ijkl}^{Qm3m} + \Delta\chi_{ijkl}^{Q4mmm} \propto \chi_{ijkl}^{Qm3m} + \alpha(T_c - T), \quad (10)$$

где  $\alpha$  — константа. В высокотемпературной фазе  $\Delta\chi_{ijkl}^{Q4mmm} = 0$ . Не связанная с фазовым переходом температурная зависимость  $\chi_{ijkl}^{Qm3m}$  может быть учтена как полином второго порядка по  $T_c - T$  аналогично тому, как это было сделано для показателя преломления в работе [31]. Таким образом, при

$T = T_c$  имеет место излом на зависимости нелинейной восприимчивости, а значит, и поля второй гармоники от температуры.

При наличии поверхности в выражении для свободной энергии появляется дополнительный член  $F_{surf}$ . В случае, когда наличие поверхности приводит к возникновению только одной компоненты параметра порядка, индекс у величины  $\eta$  можно опустить, а  $F_{surf}$  имеет следующий вид [12]:

$$F_{surf} = \int \frac{d_0 \tilde{A}}{2} \eta_0^2 dS, \quad (11)$$

где  $\eta_0$  — значение параметра порядка на поверхности,  $\tilde{A} < 0$  и  $d_0 > 0$  — постоянные, а интегрирование проводится по поверхности кристалла. Величина  $\tilde{A}$  описывает изменение коэффициента  $A$  вблизи поверхности кристалла, а  $d_0$  — толщина слоя, который такое изменение захватывает. В случае плоской

поверхности, совпадающей с плоскостью  $z = 0$  декартовой системы координат,  $\eta_0 = \text{const}$ , а параметр порядка в объеме зависит только от координаты  $z$ . Варьируя выражение (9) для свободной энергии по параметру порядка, получим

$$A\eta + (B - B_1)\eta^3 = D \frac{d^2\eta}{dz^2}. \quad (12)$$

При  $T > T_c$ , когда параметр порядка вдали от поверхности равен нулю, решение уравнения (12) имеет вид

$$\eta = \eta_0 \left[ \sqrt{1 + \frac{(B - B_1)\eta_0^2}{2A}} \operatorname{sh} \frac{z}{r_c} + \operatorname{ch} \frac{z}{r_c} \right]^{-1}, \quad (13)$$

что в свою очередь при условии

$$\eta_0^2 \ll A/(B - B_1)$$

дает

$$\eta = \eta_0 \exp(-z/r_c), \quad (14)$$

где  $r_c = \sqrt{D/A}$  — радиус корреляции параметра порядка. Подставляя (13) в выражение для свободной энергии и минимизируя полученное выражение по  $\eta_0$ , получим значение температуры  $T^*$ , при которой появляется ненулевая компонента поверхностного параметра порядка, т. е. температуры поверхностного фазового перехода:

$$T^* = T_c + \frac{(\tilde{A}d_0)^2}{aD}. \quad (15)$$

Считая  $d_0$  равным параметру решетки, а  $\tilde{A} \approx aT_c$ , получаем

$$T^* = T_c + 20 \text{ К} = 125 \text{ К}.$$

В случае переходов типа порядок–беспорядок (например, магнитных фазовых переходов),  $\tilde{A} > 0$ , параметр порядка вблизи поверхности подавлен по сравнению со своим значением в объеме. Это связано с тем, что число ближайших соседей, а следовательно, и создаваемое ими эффективное поле для спина, лежащего вблизи поверхности, меньше, чем в объеме. Для переходов типа смещения может происходить дополнительное смягчение решетки вблизи поверхности, вызванное отсутствием соседей, что соответствует условию  $\tilde{A} < 0$ , при выполнении которого фазовый переход на поверхности происходит при понижении температуры раньше, чем в объеме.

При условии

$$0 < T^* - T \ll T - T_c$$

поверхностный параметр порядка описывается выражением

$$\eta_0^2 = -\frac{8(Ar_c + d_0\tilde{A})}{Br_c} \propto (T^* - T). \quad (16)$$

Для того чтобы рассчитать нелинейную восприимчивость поверхности, рассмотрим симметрию приповерхностных слоев в высоко- и низкотемпературной фазах. Расположение атомов элементарной ячейки поверхности (110) кристалла СТО схематически представлено на рис. 2. В высокотемпературной фазе поверхность имеет симметрию  $2mm$ . В низкотемпературной фазе параметр порядка может ориентироваться по любой из кристаллографических осей, однако в любом случае симметрия поверхностной элементарной ячейки оказывается  $m$ .

По аналогии с объемной, поверхностная нелинейная восприимчивость может быть записана в виде

$$\chi_{ijk}^{Dm} = \chi_{ijk}^{D2mm} + \Delta\chi_{ijk}^{Dm}, \quad (17)$$

где

$$\Delta\chi_{ijk}^{Dm} = \theta_{ijklm} \eta_0 l \eta_{0m}. \quad (18)$$

Аналогично случаю объема, при поверхностном фазовом переходе имеет место излом в зависимости поля второй гармоники от температуры, поэтому для  $T < T^*$  имеем

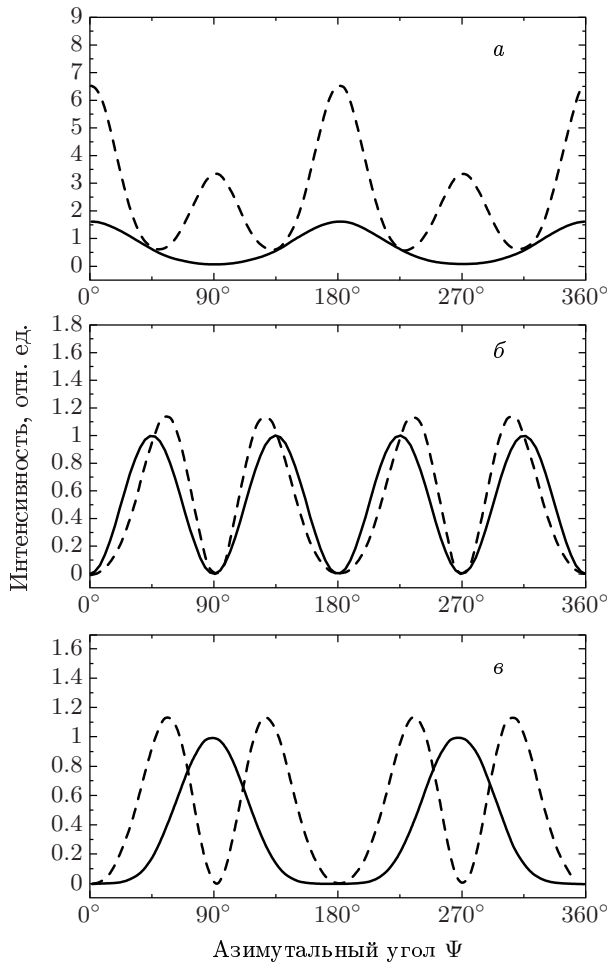
$$E^{2\omega} \propto \chi_{ijk}^{D2mm} + \Delta\chi_{ijk}^{Dm} \propto \chi_{ijk}^{D2mm} + \alpha'(T - T^*), \quad (19)$$

где  $\alpha'$  — константа.

Поле второй гармоники как в геометрии «на про-свет», так и в геометрии «на отражение» определяется взаимной ориентацией векторов напряженности поля волн накачки и второй гармоники и кристаллографических осей образца, а также френелевскими факторами, которые, в свою очередь, зависят от угла падения.

Для того чтобы выбрать азимутальный угол, при котором возможно наблюдение поверхностной компоненты, нами были проведены модельные расчеты азимутальной зависимости поверхностного и объемного вкладов в интенсивность второй гармоники при различных симметриях объема и поверхности, соответствующих различным температурным областям (рис. 3). При температуре  $T > T^*$   $p$ -поляризованные компоненты поля второй гармоники (вектор  $\mathbf{E}$  лежит в плоскости падения), генерируемого в объеме и на поверхности образца, описываются соответственно выражениями

$$E^{bulk}(2\omega) \propto P^{bulk}(2\omega) = b_1 + b_2 \cos(2\Psi) + b_3 \cos(4\Psi), \quad (20a)$$



**Рис. 3.** Качественный вид зависимостей интенсивности второй гармоники, генерируемой в объеме (штриховая линия) и на поверхности (сплошная линия) кристалла: *a* —  $T > T_c, T^*$ , поляризационные комбинации *pp* и *sp*, *б* —  $T > T_c, T^*$ , поляризационные комбинации *ps* и *ss*, *в* —  $T_c < T < T^*$ , поляризационные комбинации *ps* и *ss* (см. выражения (21) и (22))

$$E^{surf}(2\omega) \propto P^{surf}(2\omega) = s_1 + s_2 \cos(2\Psi) \quad (20б)$$

( $b_i$  — линейные комбинации компонент тензора квадрупольной нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijkl}^Q$ ,  $s_i$  — линейные комбинации компонент тензора дипольной нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijk}^D$ , определяемые симметрией соответствующей фазы и поляризацией излучения накачки) и всегда имеют постоянную составляющую. Здесь и далее угол  $\Psi$  отсчитывается от оси (001) кристалла. *S*-поляризованные компоненты поля (вектор **E** перпендикулярен плоскости падения) и от объема,

$$E^{bulk}(2\omega) \propto P^{bulk}(2\omega) = b_4 \sin(2\Psi) + b_5 \sin(4\Psi),$$

и от поверхности,

$$E^{surf}(2\omega) \propto P^{surf}(2\omega) = s_3 \sin(2\Psi),$$

имеют минимумы при одинаковых значениях азимутального угла. Это означает, что для поверхности (110) при  $T > T^*$  не существует такое значение азимутального угла, при котором можно было бы наблюдать вклад от поверхности при нулевом вкладе от объема. В области температур  $T_c < T < T^*$  поверхность претерпела фазовый переход, а объем находится в высокотемпературной фазе. При этом для поляризационной комбинации *s-s* (комбинация  $\alpha - \beta$  означает  $\alpha$ -поляризацию излучения накачки и  $\beta$ -поляризацию излучения второй гармоники) можно выделить поверхностный вклад при нулевом объемном. Действительно, для этой поляризационной комбинации азимутальные зависимости поля второй гармоники от объема и поверхности описываются соответственно выражениями

$$E^{bulk}(2\omega) \propto P^{bulk}(2\omega) = b_4 \sin(2\Psi) + b_5 \sin(4\Psi), \quad (21)$$

$$E^{surf}(2\omega) \propto P^{surf}(2\omega) = s_4 \sin(\Psi) + s_5 \sin(3\Psi). \quad (22)$$

Как видно из приведенных выражений, а также из рис. 3, необходимое условие наблюдения поверхностной второй гармоники осуществляется при азимутальном угле  $\Psi = \pi/2$ . Для наших экспериментов нами были выбраны два азимутальных угла:  $\Psi = \pi/2$  и  $\Psi = \pi/4$ . При  $\Psi = \pi/2$  поверхностный вклад должен быть максимальным. При  $\Psi = \pi/4$  должны наблюдаться и объемный, и поверхностный вклады, при этом интересной задачей является установление возможности выделения поверхностного вклада на фоне ненулевого объемного.

#### 4. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПОЛЯ НЕКОГЕРЕНТНОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Исследования особенностей рассеяния света в критической области, которые широко применяются при изучении сегнетоэлектрических фазовых переходов, в кристалле СТО вблизи структурного фазового перехода немногочисленны. Это связано с тем, что мягкая мода на краю зоны Бриллюэна неактивна в комбинационном рассеянии первого порядка [1]. Это означает, что комбинационное рассеяние первого порядка на мягкой моде запрещено в высокотемпературной фазе как и рэлеевское рассеяние первого



го порядка. Таким образом, разрешенными в высокотемпературной фазе являются процессы второго порядка.

В отличие от линейного рассеяния, процессы рассеяния на удвоенной частоте, гиперрэлеевское и гиперкомбинационное рассеяние в случае структурного фазового перехода не были исследованы систематически. В общем случае правила отбора для гиперпроцессов менее жесткие. Это означает, что даже если комбинационное или рэлеевское рассеяние на основной частоте отсутствует, оно может наблюдаться на удвоенной частоте. Тем более гиперпроцессы должны существовать, если существуют соответствующие процессы на основной частоте.

В эксперименте, однако, наблюдалась противоположная ситуация. В работе [32] сообщалось об обнаружении пика упругого рассеяния света в кристалле СТО на основной частоте. В работе [33] исследовалось рассеяние света на удвоенной частоте в широком температурном диапазоне 40–300 К, при этом никаких особенностей при  $T_c = 105$  К обнаружено не было.

Центральный пик в рассеянии света вблизи точек фазового перехода возникает вследствие наличия тепловых флуктуаций и дефектов. В общем случае каждый тип процесса имеет свою температурную зависимость интенсивности рассеяния [34]. Тепловые флуктуации параметра порядка дают центральный пик квазиупругого рассеяния и боковые ветви комбинационного рассеяния на мягкой моде. Дефекты являются источником упругого рассеяния. Как показывают оценки [35], для случая линейного рассеяния (на основной частоте) даже для «чистого» кристалла с концентрацией дефектов  $10^{18}$  см<sup>-3</sup> рассеяние на дефектах может быть сравнимо по интенсивности с рассеянием на флуктуациях. Природа центрального пика может быть выявлена на основе исследования температурных зависимостей интенсивности рассеяния.

Для расчета интенсивности некогерентной второй гармоники, согласно выражению (5), необходимо рассчитать корреляционную функцию нелинейной поляризации в неоднородной среде. Рассмотрим для этого выражение для свободной энергии, добавив в него член, описывающий наличие дефектов  $F_{def}$  [35],

$$F_{def} = - \sum_{i=1}^3 \sum_m h_i^{(m)} \eta_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_m), \quad (23)$$

где суммирование по  $m$  происходит по дефектам,

$\mathbf{R}_m$  — радиус-векторы, задающие положение хаотически расположенных дефектов, а

$$h_i^{(m)} = h_0 (-1)^{z_m} \delta_{i,t_m}.$$

Величина  $z_m$  случайным образом принимает значение 0 или 1 с равной вероятностью (случай неполяризованных дефектов),  $t_m$  с равной вероятностью принимает случайным образом (в зависимости от дефекта) значение 1, 2 или 3. В выражении (23) учтен только вклад так называемых  $s$ -дефектов типа «случайное поле», поскольку, как показано в [35], именно их вклад в интенсивность квазиупругого рассеяния света является доминирующим.

По аналогии с линейным рассеянием [29] для интенсивности рассеянного света на удвоенной частоте получаем следующее выражение:

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) &= \frac{u}{V^2} \left\langle \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} \times \right. \\ &\quad \times e_j^{2\omega} \theta_{jlmnp} k_l^{2\omega} e_m^\omega e_n^\omega e_\beta^{2\omega} \theta_{\beta\gamma\delta\mu\nu\xi} k_\gamma^{2\omega} \times \\ &\quad \times \left. e_\delta^\omega e_\mu^\omega \eta_p(\mathbf{r}_2) \eta_s(\mathbf{r}_2) \eta_\nu(\mathbf{r}_1) \eta_\xi(\mathbf{r}_1) \right\rangle = \\ &= u \Pi_{ps\nu\xi} \left( 4 \langle \eta_\nu \rangle \langle \eta_p \rangle \langle \tilde{\eta}_s(\mathbf{q}) \tilde{\eta}_\xi(-\mathbf{q}) \rangle + \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \sum_{\mathbf{Q}} \tilde{\eta}_p(\mathbf{Q}) \tilde{\eta}_s(\mathbf{q} - \mathbf{Q}) \sum_{\mathbf{Q}'} \tilde{\eta}_\nu(-\mathbf{Q}') \tilde{\eta}_\xi(\mathbf{Q}' - \mathbf{q}) \right\rangle \right) = \\ &= I_1(\mathbf{q}) + I_2(\mathbf{q}), \quad (24) \end{aligned}$$

где

$$\Pi_{ps\nu\xi} = e_j^{2\omega} \theta_{jlmnp} k_l^{2\omega} e_m^\omega e_n^\omega e_\beta^{2\omega} \theta_{\beta\gamma\delta\mu\nu\xi} k_\gamma^{2\omega} e_\delta^\omega e_\mu^\omega,$$

$\mathbf{k}^{2\omega}$  — волновой вектор волны второй гармоники,  $\mathbf{e}^\omega$  и  $\mathbf{e}^{2\omega}$  — единичные векторы в направлении векторов электрического поля волн соответственно накачки и второй гармоники, а

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}^{2\omega} - 2\mathbf{k}^\omega, \quad \tilde{\eta}_p = \eta_p - \langle \eta_p \rangle.$$

Во втором члене выражения (24) суммирование проводится по зоне Бриллюэна. Величина  $u = V^2 f_{2\omega}^2 f_\omega^4$ , где  $V$  — объем рассеяния.

Первое и второе слагаемые в этом выражении определяют, соответственно, интенсивность критической гиперопалесценции первого и второго порядков. Температурная зависимость интенсивности рассеяния определяется фурье-образом корреляционной функции, которую для случая тепловых флуктуаций параметра порядка мы обозначим через

$F_f \delta_{ik}$ , а для случая статических флуктуаций параметра порядка, вызванных наличием дефектов, — через  $F_d \delta_{ik}$ . Пусть для определенности при  $T < T_c$

величина  $\langle \eta_i \rangle \equiv \bar{\eta} \delta_{i,x}$ . Тогда фурье-образ корреляционной функции для  $s$ -й компоненты параметра порядка имеет вид

$$F_f(s, x, \mathbf{q}) = \frac{T}{V} \begin{cases} (A + 3(B - B_1)\bar{\eta}^2 + Dq^2)^{-1}, & s = x, \\ (A + B\bar{\eta}^2 + Dq^2)^{-1}, & s \neq x, \end{cases} \quad (25)$$

$$F_d(s, x, \mathbf{q}) = \frac{Nh_0^2}{3V} \begin{cases} (A + 3(B - B_1)\bar{\eta}^2 + Dq^2)^{-2}, & s = x, \\ (A + B\bar{\eta}^2 + Dq^2)^{-2}, & s \neq x. \end{cases} \quad (26)$$

Множитель  $1/3$  возникает из-за того, что дефекты с заданным направлением случайного поля составляют только треть от общего числа дефектов.

В результате для рассеяния первого порядка получаем выражение

$$I_1(\mathbf{q}) = 4u\Pi_{xss}\bar{\eta}^2 F(s, x, \mathbf{q}). \quad (27)$$

При  $T > T_c$  имеем  $\bar{\eta} = 0$ , поэтому для обоих типов рассеяния интенсивности  $I_f^{(1)}(\mathbf{q})$  и  $I_d^{(1)}(\mathbf{q})$  в высокотемпературной фазе равны нулю. При  $T < T_c$  подстановка  $F_f$  в выражение (27) дает в приближении  $qr_c \ll 1$  для интенсивности рассеяния на тепловых флуктуациях

$$I_f^{(1)}(0) \propto \begin{cases} (B - B_1)^{-1}, & s = x, \\ B_1^{-1}, & s \neq x, \end{cases}$$

т. е. интенсивность рассеяния на тепловых флуктуациях не зависит от температуры. В случае рассеяния на дефектах при подстановке  $F_d$  в выражение (27) получим

$$I_d^{(1)}(0) \propto \begin{cases} [|A|(B - B_1)]^{-1}, & s = x, \\ \frac{B - B_1}{|A|B_1^2}, & s \neq x. \end{cases}$$

Это означает, что интенсивность рассеяния на дефектах пропорциональна  $\tau^{-1}$ .

Отметим, что вклад в интенсивность рассеяния от доменов с одной ориентацией параметра порядка отличается от вклада доменов с другой ориентацией параметра порядка.

Рассмотрим рассеяние второго порядка.

Для случая тепловых флуктуаций из выражения (24) получаем (см. [29])

$$\begin{aligned} I_2(\mathbf{q}) &= 2u\Pi_{psps}V \times \\ &\times \int \frac{d^3\mathbf{Q}}{(2\pi)^3} F_f(p, x, \mathbf{Q}) F_f(s, x, \mathbf{q} - \mathbf{Q}) \propto \\ &\propto \Pi_{psps} \left(\frac{T}{D}\right)^2 r_c \propto \Pi_{psps} \tau^{-1/2}, \quad (28) \\ &T > T_c, \quad qr_c \ll 1. \end{aligned}$$

Наличие коэффициента  $\Pi_{psps}$  в выражении (28) указывает на анизотропный характер рассеянного излучения, т. е. на зависимость интенсивности рассеянного излучения от азимутального угла кристалла при фиксированных поляризационных комбинациях падающей волны и волны второй гармоники.

Для случая дефектов из формулы (24) (аналогично [34]) получаем в приближении квазиизолированных дефектов

$$\begin{aligned} I_2(\mathbf{q}) &= u\Pi_{psps}V \times \\ &\times \left( 2 \int \frac{d^3\mathbf{Q}}{(2\pi)^3} F_d(p, x, \mathbf{Q}) F_d(s, x, \mathbf{q} - \mathbf{Q}) + \right. \\ &+ \frac{Nh_0^4}{3T^2} \left( \int \frac{d^3\mathbf{Q}}{(2\pi)^3} F_f(p, x, \mathbf{Q}) \times \right. \\ &\left. \left. \times F_f(p, x, \mathbf{q} - \mathbf{Q}) \right) z(p, s) \right), \quad (29) \end{aligned}$$

где  $z(p, s) = \delta_{p,s}$ . При  $qr_c \ll 1$  и  $T > T_c$  находим

$$I_{2d} \propto \Pi_{psps} \frac{Nr_c^2}{D^4} (2\pi Nr_c^3 + 1). \quad (30)$$

Первый член в (29) пропорционален  $N^2 r_c^5$ , второй член пропорционален  $Nr_c^2$ . При этом в зависимости от концентрации дефектов преобладающим может стать как первое, так и второе слагаемое. В обоих случаях это дает степенную зависимость интенсивности рассеяния от приведенной температуры:

$$I_{2d} \propto \Pi_{psps} \tau^{-\gamma},$$

причем  $\gamma = 1$  при  $2\pi Nr_c^3 \ll 1$  и  $\gamma = 5/2$  при  $2\pi Nr_c^3 \gg 1$ . Во всей области применимости теории квазиизолированных дефектов [35], т. е. при выполнении условия

$$\frac{BNh_0^2 r_c^3}{4\pi D^3} \ll 1 \quad (31)$$

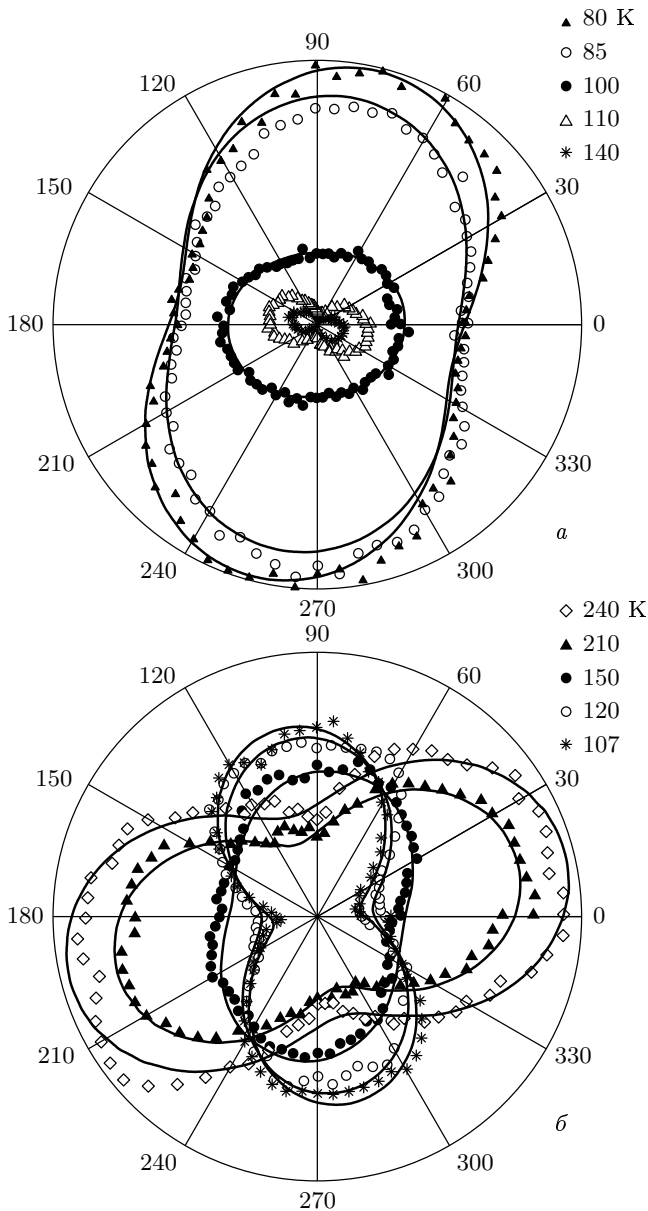


Рис. 4. Зависимости интенсивности второй гармоники от угла поворота анализатора для различных температур образца в геометриях «на просвет» (а) и «на отражение» (б)

при  $T < T_c$  интенсивность рассеяния первого порядка превосходит интенсивность рассеяния второго порядка. Это означает, что обнаружение рассеяния второго порядка возможно только в высокотемпературной фазе.

Результаты приведенных выше расчетов обобщены в таблице.

Отметим, что выражения для температурных зависимостей интенсивности рассеяния во вторую гар-

монику на дефектах совпадают с выражениями для температурных зависимостей интенсивности линейного рассеяния, полученными в работе [34]. Отличаются эти выражения коэффициентами, зависящими, в частности, от направления поляризации падающей и рассеянной волн, а также от азимутального угла кристалла.

### 5. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристалл СТО, используемый в наших экспериментах, был выращен методом оптической зонной плавки, отполирован до оптического качества и ориентирован плоскостью (110) с точностью  $\pm 0.05^\circ$ . Кристалл помещался в оптический гелиевый проточный криостат (Oxford Instruments 5–300К).

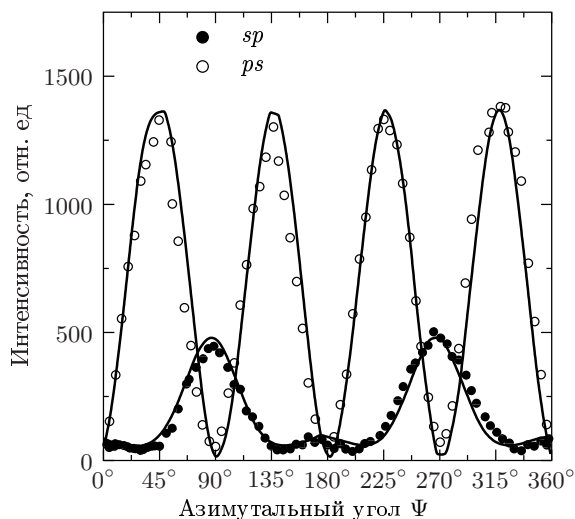
Для нелинейно-оптических экспериментов использовалось излучение накачки с длиной волны 739 нм лазера на титан-сапфире, с длительностью импульса 100 фс, частотой повторения 82 МГц, средней мощностью 100 мВт, сфокусированное в пятно диаметром около 100 мкм. Угол падения в геометрии «на отражение» был равен  $45^\circ$ , а в геометрии «на просвет» —  $0^\circ$  (нормальное падение).

Поляризация излучения накачки изменялась вращением полуволновой пластинки, излучения второй гармоники — вращением пленочного поляроида. При вращении поляроида были получены поляризационные кривые для различных температур образца, т. е. зависимости интенсивности второй гармоники от угла поворота анализатора  $I_{2\omega}(\varphi)$  (рис. 4а, б). Угол  $\varphi = 0$  соответствует вертикальному расположению вектора напряженности поля волны второй гармоники (выходная s-поляризация для геометрии «на отражение»).

Азимутальная зависимость интенсивности второй гармоники  $I_{2\omega}(\Psi)$  измерялась в зеркальном направлении при вращении образца относительно нормали  $z$  к поверхности кристалла ( $utk$  — лабораторная неподвижная система координат,  $x_0y_0z_0$  — подвижная система координат, связанная с поверхностью, азимутальный угол  $\Psi$  измерялся между осями  $u$  и  $x_0$ , см. рис. 2). Пример азимутальной анизотропии в геометрии «на отражение» приведен на рис. 5. Азимутальные зависимости интенсивности второй гармоники качественно совпадают с теоретическими, представленными на рис. 3.

Индикатриса рассеяния второй гармоники измерялась при вращении системы регистрации относительно вертикальной оси  $t$  (рис. 2). Начало отсчета полярного угла  $\theta$  выбрано таким образом, чтобы  $\theta$  был равен нулю в направлении нормали к поверхности кристалла и отрицателен в направле-

	Флуктуации		Дефекты	
	$T > T_c$	$T < T_c$	$T > T_c$	$T < T_c$
Первый порядок	$I = 0$	$I = \text{const}$	$I = 0$	$I \propto \tau^{-1}$
Второй порядок	$I \propto \tau^{-1/2}$	$I \propto \tau^{-1/2}$	$2\pi N r_c^3 \ll 1$	
			$I \propto \tau^{-1}$	$I \propto \tau^{-1}$
			$2\pi N r_c^3 \gg 1$	
			$I \propto \tau^{-5/2}$	$I \propto \tau^{-5/2}$



**Рис. 5.** Экспериментальные азимутальные зависимости интенсивности второй гармоники в геометрии «на отражение» при комнатной температуре. Сплошные линии — аппроксимация в рамках предложенной модели

нии излучения накачки. Пример индикатрисы рассеяния в геометрии «на отражение» приведен на рис. 6а, б. Апертура приемной системы составляла 2°. Во всех экспериментах измерялись интенсивности излучения второй гармоники  $I_{\theta=0^\circ}^{2\omega}$  и  $I_{\theta=5^\circ}^{2\omega}$  при значениях полярного угла  $\theta = 0^\circ$  и  $5^\circ$ , соответственно. При этом интенсивность второй гармоники  $I_{\theta=5^\circ}^{2\omega}$  была отнесена нами к рассеянному излучению. Угловая ширина всех измеренных нами индикатрис рассеяния была существенно больше, чем угловая ширина зеркального максимума (см. рис. 6) и чем величина отстройки 5°, поэтому интенсивность  $I_{\theta=5^\circ}^{2\omega}$  можно считать равной интенсивности рассеянного излучения при  $\theta = 0^\circ$ . Это позволило отнести разность  $I_{\theta=0^\circ}^{2\omega} - I_{\theta=5^\circ}^{2\omega}$  к когерентному излучению второй гармоники.

### 6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ОСНОВЕ ГЕНЕРАЦИИ КОГЕРЕНТНОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ГЕОМЕТРИИ «НА ПРОСВЕТ»

Поляризационные кривые интенсивности второй гармоники в геометрии «на просвет» при нормальном падении при различных температурах приведены на рис. 4а. Анализ этих зависимостей интенсивности показывает, что при  $T > T_c$  сигнал второй гармоники наблюдается, но интенсивность его незначительна. При  $T = 105$  К наблюдается резкое увеличение интенсивности второй гармоники, а также изменение направления преимущественной поляризации. На рис. 7а, б представлены зависимости угла преимущественной поляризации от температуры для двух значений азимутального угла.

Выше точки фазового перехода излучение второй гармоники некогерентно. После вычитания интенсивности некогерентного излучения из суммарной интенсивности интенсивность когерентной компоненты как функция угла поворота анализатора может быть представлена в виде

$$I(\varphi) \propto \left( E_{2\omega}^{\parallel} \cos \varphi + E_{2\omega}^{\perp} \sin \varphi \right)^2. \quad (32)$$

На рис. 8 представлены температурные зависимости параллельной (по отношению к полю накачки)  $E_{2\omega}^{\parallel}$  и перпендикулярной  $E_{2\omega}^{\perp}$  компонент поля второй гармоники для азимутального угла кристалла  $\Psi = \pi/2$ , полученные из аппроксимации экспериментальных поляризационных кривых выражением (32). При  $T > T_c$  когерентная вторая гармоника отсутствует в пределах погрешности измерений, как и следует из нашей модели (см. разд. 3). При  $T < T_c$  наблюдается рост и перпендикулярной, и параллельной компонент поля для азимутального угла  $\Psi = \pi/4$ , а

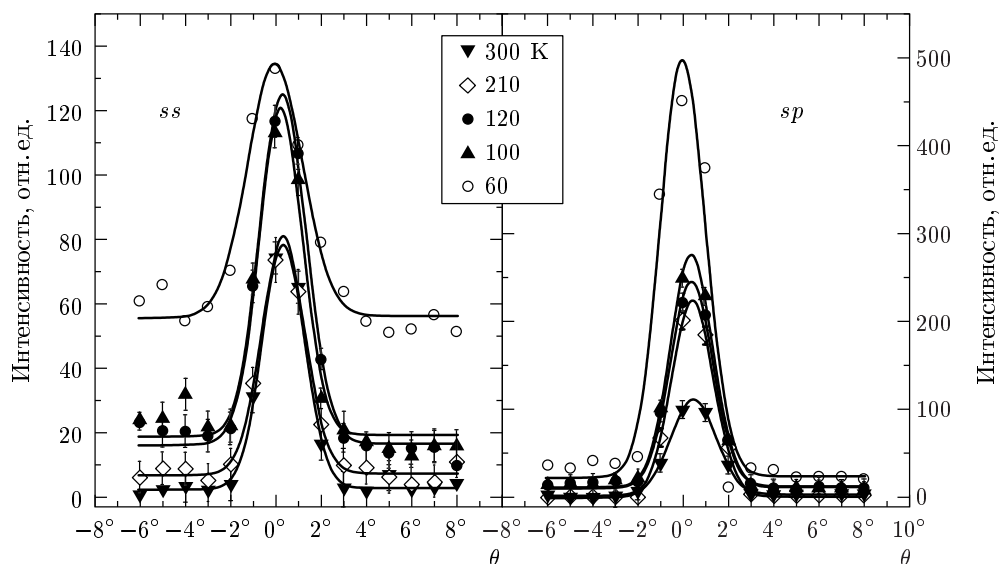


Рис. 6. Экспериментальные зависимости интенсивности второй гармоники от полярного угла (индикатрисы рассеяния) в геометрии «на отражение» для поляризационных комбинаций  $ss$  и  $sp$ . Азимутальный угол кристалла  $\Psi = \pi/4$

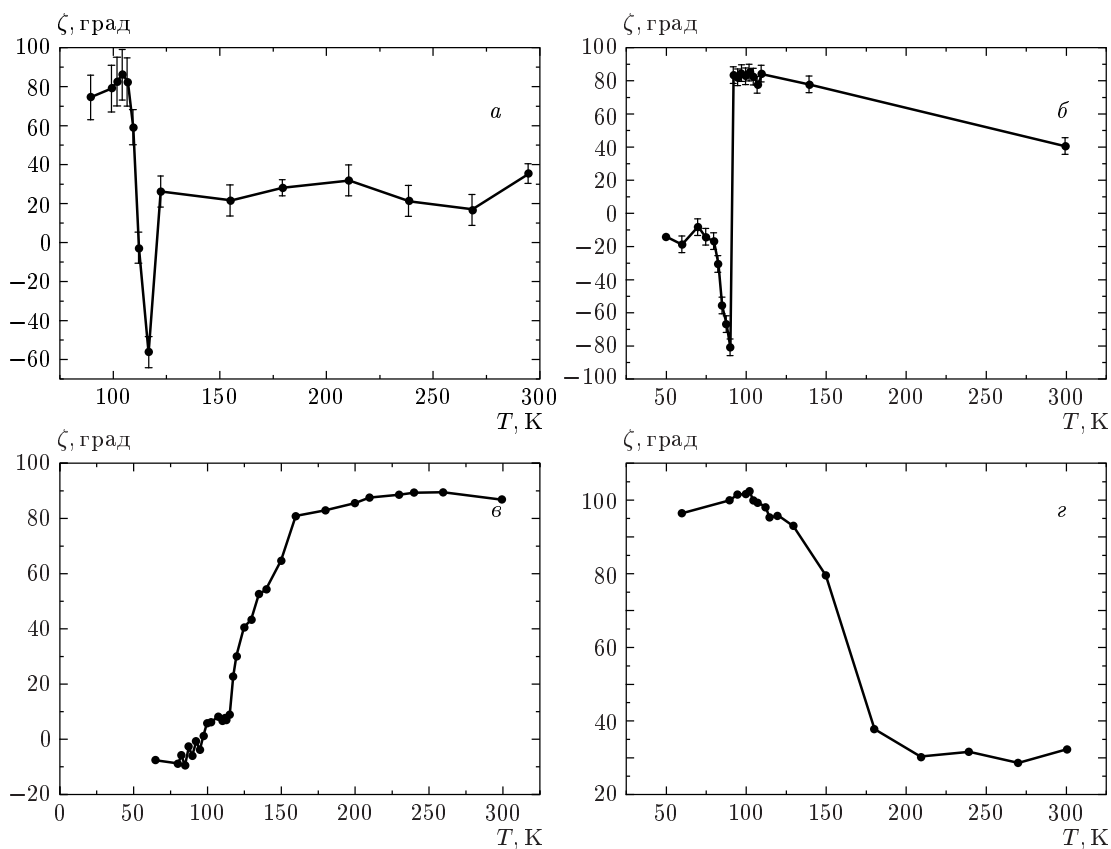
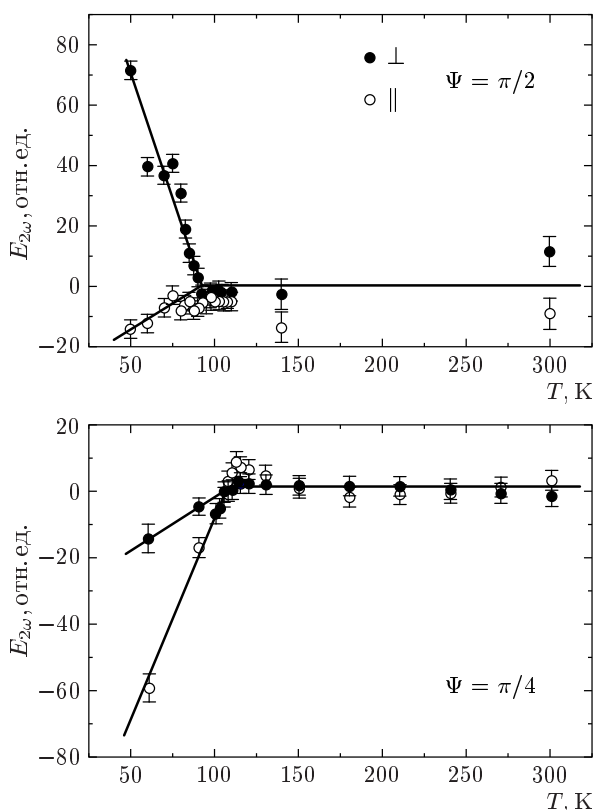


Рис. 7. Зависимости угла  $\zeta$  преимущественной поляризации излучения второй гармоники от температуры для различных значений азимутального угла в геометрии «на просвет»:  $\Psi = \pi/4$  (а) и  $\pi/2$  (б); и в геометрии «на отражение»:  $\Psi = \pi/2$  (в) и  $\pi/4$  (г)



**Рис. 8.** Температурные зависимости параллельной (по отношению к полю накачки)  $E_{2\omega}^{\parallel}$  и перпендикулярной  $E_{2\omega}^{\perp}$  компонент второй гармоники для различных значений азимутального угла кристалла в геометрии «на просвет»

также перпендикулярной компоненты поля второй гармоники для азимутального угла  $\Psi = \pi/2$ . В соответствии с расчетами параллельная компонента поля для этого азимутального угла отсутствует. В рамках нашей модели такое поведение интенсивности второй гармоники означает, что в геометрии «на просвет» наблюдается генерация второй гармоники только от объема кристалла. Ниже точки фазового перехода температурные зависимости ненулевых компонент поля могут быть аппроксимированы линейной функцией в соответствии с выражением (10).

Таким образом, структурный фазовый переход в низкосимметричную фазу проявляется в генерации когерентной второй гармоники как появление соответствующего поля в точке перехода. Это поле линейно изменяется с изменением температуры, что согласуется с феноменологическим описанием.

### 7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ОСНОВЕ ГЕНЕРАЦИИ КОГЕРЕНТНОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ В ГЕОМЕТРИИ «НА ОТРАЖЕНИЕ»

Поляризационные кривые интенсивности второй гармоники в геометрии «на отражение» при различных температурах приведены на рис. 4б. Интенсивность когерентной компоненты (после вычитания некогерентной) может быть представлена в виде

$$I^{\alpha}(\varphi) = (E_{2\omega}^{\alpha,s} \cos \varphi + E_{2\omega}^{\alpha,p} \sin \varphi)^2 \quad (33)$$

( $\alpha = p, s$ ) и указывает ориентацию вектора поля падающей волны. На рис. 9 и 10 представлены экспериментальные температурные зависимости полей второй гармоники  $E_{2\omega}^{\alpha,s}$  и  $E_{2\omega}^{\alpha,p}$  для азимутальных углов  $\Psi = \pi/2$  и  $\pi/4$ , соответственно. Так же, как и в геометрии «на просвет», для этих зависимостей существует температура  $T^* = 145$  К, при которой наблюдается изменение характера температурной зависимости поля второй гармоники. Отметим, что при этой же температуре  $T^*$  происходит изменение направления преимущественной поляризации (см. рис. 7).

Для азимутального угла  $\Psi = \pi/2$   $s$ -компонента второй гармоники (для любой поляризации накачки), а также ее  $p$ -компонента для  $p$ -накачки равны нулю при понижении температуры от комнатной вплоть до  $T^*$ . При дальнейшем уменьшении температуры наблюдается рост (по абсолютной величине) поля второй гармоники вплоть до значения температуры  $T_c$ . Далее характер зависимости изменяется вновь. При  $p$ -накачке всегда должна присутствовать постоянная составляющая  $p$ -компоненты второй гармоники. Равенство нулю этой компоненты, наблюдаемое в эксперименте при  $T > T^*$ , может быть связано с малостью линейных комбинаций  $b_1 - b_2 + b_3$  и  $s_1 - s_2$  (см. выражение (20)). В диапазоне температур  $T_c < T < T^*$  поверхность уже находится в низкотемпературной фазе, в то время как объем — в высокотемпературной. Рост поля второй гармоники в таком случае связан только с вкладом поверхности и может быть аппроксимирован согласно выражению (19) линейной зависимостью. Для  $p$ -компоненты второй гармоники в случае  $s$ -накачки при  $\Psi = \pi/2$ , а также для любой поляризационной комбинации при  $\Psi = \pi/4$  объемный вклад во вторую гармонику в высокотемпературной фазе отличен от нуля. Это приводит к тому, что зависимости поля второй гармоники от температуры становятся существенно сложнее. В этих зависимостях проявляется, в частности,

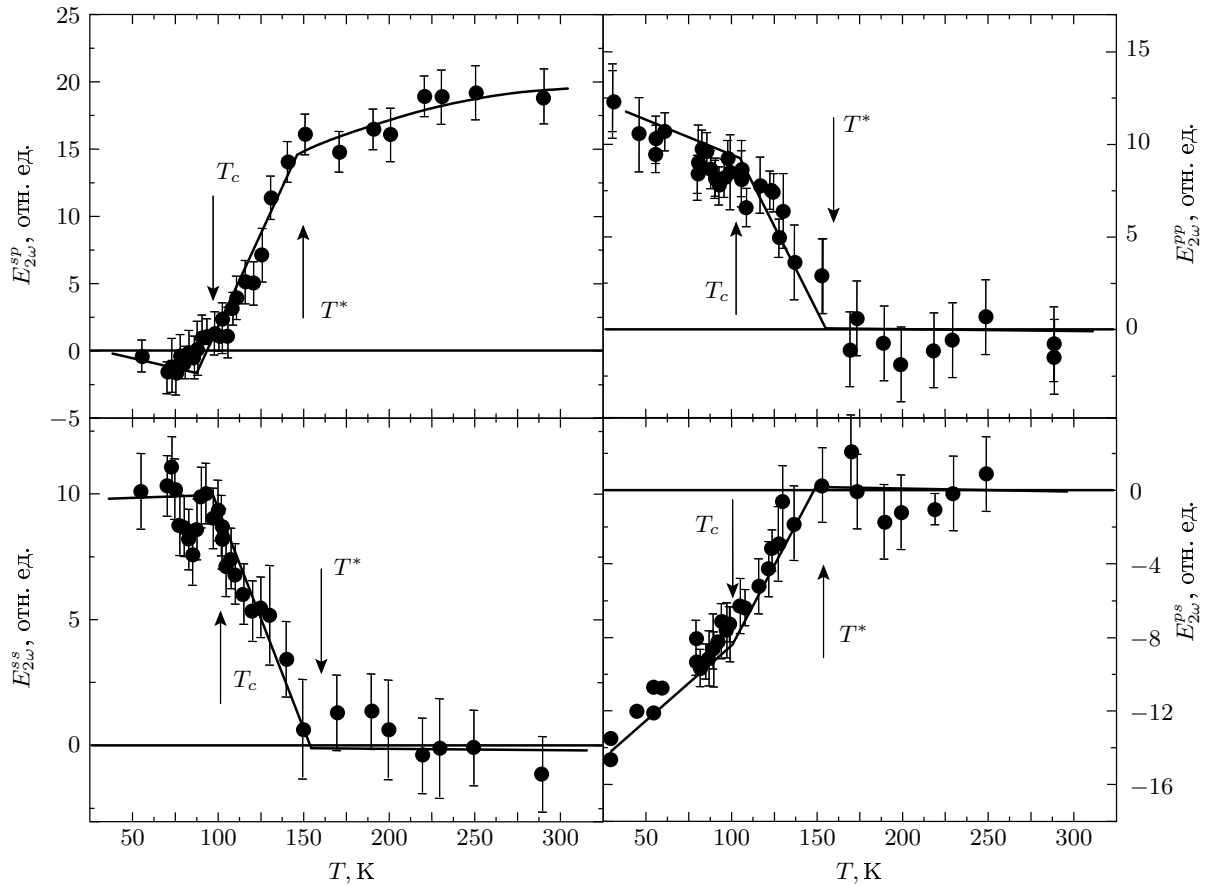


Рис. 9. Зависимости поля второй гармоники от температуры для различных поляризационных комбинаций в геометрии «на отражение». Сплошные линии — аппроксимация в рамках описанной модели. Азимутальный угол кристалла  $\Psi = \pi/2$

тривиальная (не связанная с фазовым переходом) температурная зависимость объемных нелинейных восприимчивостей  $\chi_{ijk}^{D2mm}(T)$  и  $\chi_{ijkl}^{Qm3m}(T)$  (см. выражения (10) и (19)), которая может быть учтена в виде полинома второй степени по температуре аналогично тому, как это сделано для показателя преломления в работе [30]. Такая тривиальная зависимость не изменяется при прохождении температуры через точку фазового перехода. Добавка к полю второй гармоники, возникающая вследствие фазового перехода, может быть получена как разность между зависящими от температуры полями второй гармоники низкотемпературной фазы и полем, полученным аппроксимацией полиномом второй степени экспериментальной температурной зависимости высокотемпературной фазы. На вставке к рис. 10 представлены зависимости добавки поля второй гармоники, полученной по такой методике.

Очевидно, однако, что в этом случае выделение

поверхностного вклада может носить только качественный характер (рис. 10). Тем не менее, данные, полученные на основе такого анализа, не противоречат данным, полученным для случая  $\Psi = \pi/2$ . Изменение поляризации при  $T^*$  может быть связано только с появлением поверхностного вклада и может быть описано на основе выражения (19) зависимостью типа

$$\frac{a + b\Delta T}{c + d\Delta T}$$

( $a, b, c, d$  — константы).

Экспериментальные данные позволили нам определить температуру поверхностного фазового перехода как  $T^* = 145 \pm 5$  К.

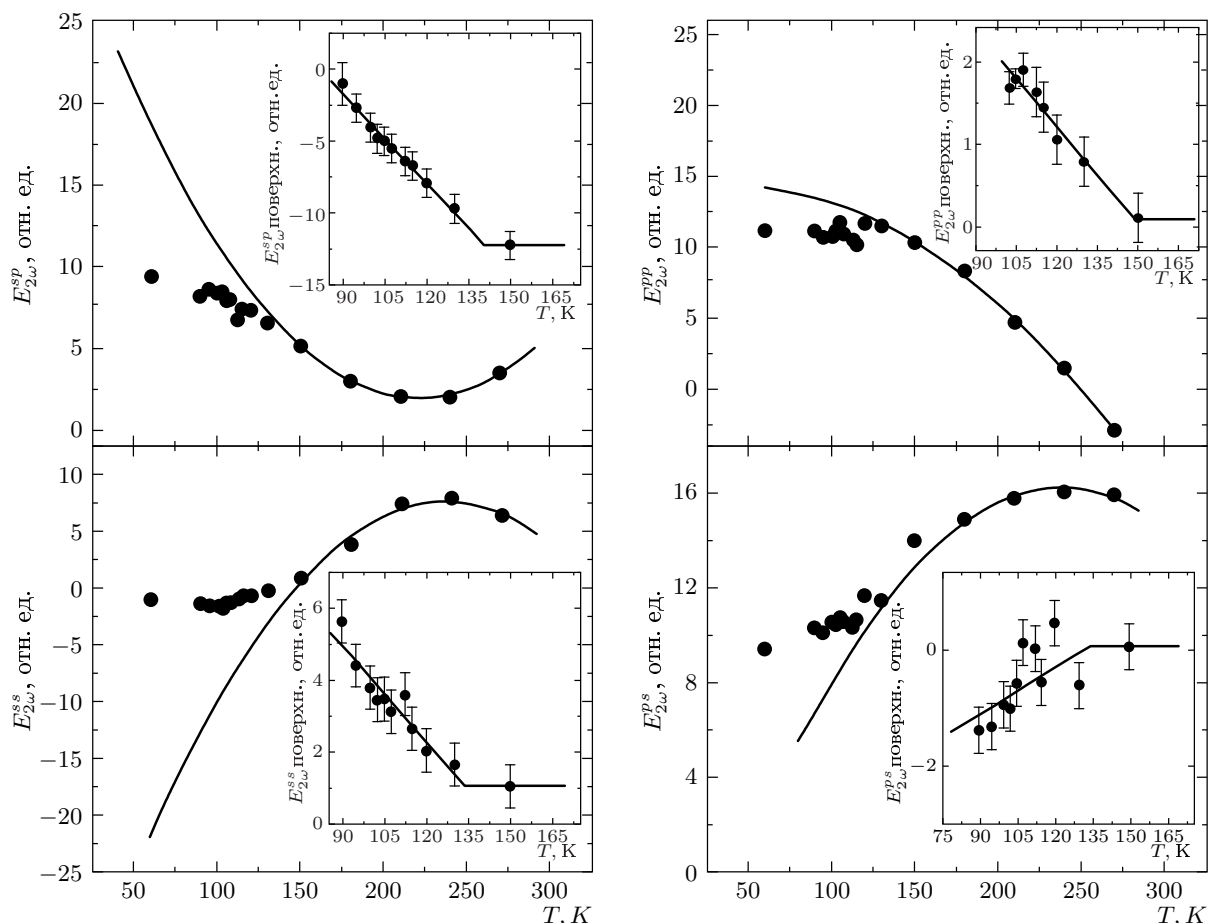


Рис. 10. Зависимости поля второй гармоники от температуры в геометрии «на отражение» для различных поляризационных комбинаций. Азимутальный угол кристалла  $\Psi = \pi/4$ . Сплошные линии — аппроксимация в рамках описанной модели. На вставке — те же кривые, но за вычетом тривиальной температурной зависимости нелинейных восприимчивостей, не связанной с фазовым переходом

### 8. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКОЙ ОПАЛЕСЦЕНЦИИ ПРИ СТРУКТУРНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Некогерентная компонента второй гармоники измерялась нами в геометрии «на просвет» и «на отражение».

Интенсивность некогерентной компоненты второй гармоники, измеренная в геометрии «на отражение», при малых полярных углах ( $\theta = 5^\circ$ ) плавно растет при уменьшении температуры (см. рис. 11).

Такой рост наблюдался авторами работы [33] и был отнесен к рассеянию во вторую гармонику, возникающему при приближении температуры к точке потенциального сегнетоэлектрического фазового перехода (наличие которого в этой работе предпо-

лагалось при  $T \rightarrow 0$ ). Эта зависимость может быть аппроксимирована выражением [33]

$$I_{2\omega}^{scatt} \propto \omega_{TO}^{-4}(T) = \left( b \frac{\text{cth}(\hbar\bar{\Omega}/2k_B T)}{\bar{\Omega}} - a \right)^{-2}, \quad (34)$$

где  $\omega_{TO}$  — частота фононной  $TO$ -моды,  $a, b, \bar{\Omega}$  — константы.

В геометрии «на просвет» помимо низкотемпературного роста в некогерентном излучении второй гармоники наблюдается особенность в точке объемного фазового перехода  $T_c$ . Интенсивность некогерентной второй гармоники  $\Delta I_{2\omega}$  после вычитания интенсивности второй гармоники, связанной с низкотемпературным ростом (аппроксимация выражением (34) по точкам, лежащим далеко от  $T_c$  ( $\tau > 0.1$ )), представлена на рис. 12 в логарифмическом масштабе как функция приведенной темпера-



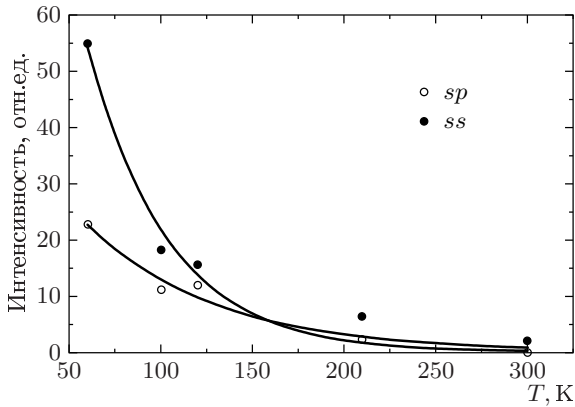


Рис. 11. Зависимость интенсивности рассеянной (некогерентной) компоненты от температуры в геометрии «на отражение». Азимутальный угол кристалла  $\Psi = \pi/4$

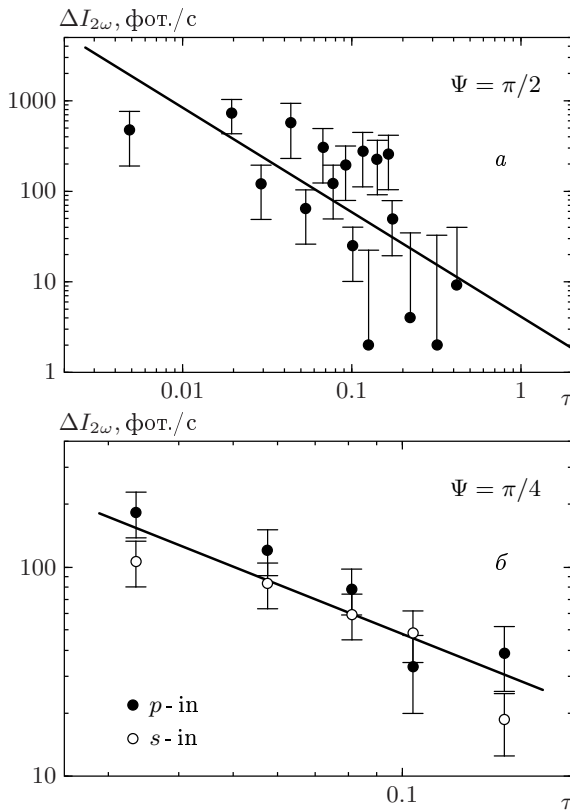


Рис. 12. Зависимости некогерентной составляющей интенсивности излучения второй гармоники в геометрии «на просвет» от температуры для  $\Psi = \pi/2$  (a) и  $\pi/4$  (б), построенные в логарифмическом масштабе

туры для двух значений азимутального угла кристалла. Она позволяет определить критический индекс  $\gamma$  зависимости

$$I_{2\omega} \propto \tau^{-\gamma}.$$

Для азимутального угла  $\Psi = \pi/4$  нами получено значение критического индекса  $\gamma = 1.08 \pm 0.13$ , для угла  $\Psi = \pi/2$  — значение критического индекса  $\gamma = 1.2 \pm 0.3$ . Данные значения получены нами в высокотемпературной фазе. Получить значение критического индекса в низкотемпературной фазе не представляется возможным ввиду недостатка экспериментальных точек.

Таким образом, полученные в наших экспериментах значения критического индекса совпадают в пределах погрешности измерений с теоретическим значением  $\gamma = 1$ . Это свидетельствует о преобладании вклада гиперрэлеевского рассеяния (второго порядка) на дефектах в интенсивность критической гиперопалесценции над вкладом гиперкомбинационного рассеяния на тепловых флуктуациях ( $I_{2d}^{T>T_c} \gg I_{2f}^{T>T_c}$ ), причем

$$2\pi N r_c^3 \ll 1.$$

Эти два условия позволяют оценить концентрацию дефектов в кристалле.

Из второго условия получаем оценку сверху для концентрации дефектов:

$$N \ll \frac{1}{2\pi r_c^3} = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$$

для  $r_c = 2.6$  нм ( $\tau \sim 0.1$ ). Из условия преобладания рассеяния на дефектах можно получить оценку снизу для концентрации дефектов. Действительно, сравнивая выражения (28) и (29), получаем  $N > 10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Такая концентрация дефектов является достаточно большой и может быть связана с вакансиями кислорода.

## 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы продолжили исследование обнаруженного нами ранее [23] поверхностного фазового перехода в монокристалле СТО методом генерации второй оптической гармоники. Линейность температурных зависимостей поля второй гармоники в низкотемпературной (для поверхности) фазе послужила доказательством того, что данный поверхностный переход является переходом второго рода.

Исследование свойств поверхности стало возможным благодаря предложенным в данной работе методикам разделения, во-первых, когерентного и некогерентного вкладов, а во-вторых, поверхностного и объемного когерентных вкладов. Последнее оказалось возможным при одновременном исследовании угловых, поляризационных и температурных зависимостей второй гармоники в геометрии «на отражение». Было показано, что существуют значения азимутального угла, при которых в диапазоне температур выше температуры объемного фазового перехода, но ниже температуры поверхностного фазового перехода, генерация второй гармоники обусловлена только поверхностным вкладом. При этом исследования характеристик второй гармоники при фазовом переходе в геометрии «на просвет», где вклад объема является доминирующим, были использованы в качестве эталонных.

Исследование особенностей температурных зависимостей некогерентной второй гармоники вблизи точки объемного фазового перехода позволило связать это явление с рассеянием на дефектах.

И когерентная, и некогерентная составляющие поля второй гармоники были описаны в рамках теории фазовых переходов Ландау. При этом учитывался тензорный характер связи нелинейных восприимчивостей с параметром порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-02-16557) и Нидерландского научного фонда NWO (грант NFO 1604-1999).

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, Мир, Москва (1981).
2. К. А. Muller, W. Berlinger, and E. Tossati, *Z. Phys. B* **84**, 277 (1991).
3. R. Mizaras and A. Loidl, *Phys. Rev. B* **56**, 10726 (1997).
4. G. Shirane and Y. Yamada, *Phys. Rev.* **177**, 858 (1969).
5. B. Hehler, A.-L. Perou, E. Courtens, and R. Vacher, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2416 (1995).
6. R. Wang, Y. Zhu, and S. M. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2370 (1998).
7. K. Hirota, J. P. Hill, S. M. Shapiro, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **52**, 13195 (1995).
8. A. A. Sirenko, I. A. Akimov, J. R. Fox et al., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4500 (1999).
9. *Ultrathin Magnetic Structure I: An Introduction to the Electronic, Magnetic, and Structural Properties*, ed. by J. A. C. Bland and B. Heinrich, Springer, Berlin (1994).
10. D. L. Mills, *Phys. Rev. B* **3**, 3885 (1971).
11. K. Binder and P. C. Hohenberg, *Phys. Rev. B* **9**, 2194 (1974).
12. А. П. Леванюк, С. А. Минюков, *ФТТ* **25**, 2617 (1983).
13. M. Chida, Y. Tanishiro, H. Minoda, and K. Yagi, *Surf. Sci.* **423**, L236 (1999).
14. J. B. Cui, J. Ristein, and L. Ley, *Phys. Rev. B* **59**, 5847 (1999).
15. O. H. Seeck, D. Hupfeld, H. Krull et al., *Phys. Rev. B* **59**, 3474 (1999).
16. S. Chandola and J. F. McGilp, *Phys. Stat. Sol.* **175**, 189 (1999).
17. D. Lim, M. C. Downer, J. G. Ekerdt et al., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3406 (2000).
18. О. А. Аксипетров, С. А. Апухтина, А. А. Никулин и др., *Письма в ЖЭТФ* **54**, 562 (1991).
19. T. V. Misuryaev, T. V. Murzina, O. A. Aktsipetrov et al., *Sol. St. Comm.* **115**, 605 (2000).
20. Th. Rasing, Y. R. Shen, M. W. Kim, and S. Grubb, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2903 (1985).
21. S. Lin and S. R. Meech, *Langmuir* **16**, 2893 (2000).
22. O. A. Aktsipetrov, T. V. Misuraev, T. V. Murzina et al., *Opt. Lett.* **25**, 411 (2000).
23. E. D. Mishina, T. V. Misuryaev, N. E. Sherstyuk et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3664 (2000).
24. V. S. Gorelik, *Ferroelectrics* **170**, 243 (1995).
25. H. Vogt, *Phys. Rev. B* **58**, 9916 (1998).
26. J. E. Sipe, D. J. Moss, and H. M. van Driel, *Phys. Rev. B* **35**, 1129 (1987).
27. А. А. Никулин, А. В. Петухов, *ДАН* **304**, 87 (1989).
28. O. A. Aktsipetrov, A. A. Fedyanin, D. A. Klimkin et al., *Ferroelectrics* **190**, 143 (1997).
29. V. L. Ginzburg, A. P. Levanyuk, and A. A. Sobyenin, *Phys. Rep.* **57**, 151 (1980).

- 30.** F. Schwabl and U. C. Tauber, Phys. Rev. B **43**, 12112 (1991).
- 31.** T. Toyoda and M. Yabe, J. Phys. D **16**, L251 (1983).
- 32.** E. F. Steigmeier, H. Auderset, and G. Harbeke, Sol. St. Comm. **12**, 1077 (1973).
- 33.** W. Prusseit-Elffroth and F. Schwabl, Appl. Phys. A **51**, 361 (1990).
- 34.** Н. И. Лебедев, А. П. Леванюк, А. И. Морозов, А. С. Сигов, ФТТ **25**, 2979 (1983).
- 35.** Н. И. Лебедев, А. П. Леванюк, А. И. Морозов, А. С. Сигов, ФТТ **25**, 2973 (1983).