06

Термодинамическое описание генерации второй акустической гармоники, индуцированной электрическим полем, в сегнетоэлектриках

© Е.В. Балашова[1], Б.Б. Кричевцов[1], А.К. Таганцев[2]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Ecole polytechnique federale de Lausanne,
Lausanne, Switzerland

E-mail: balashova@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2010 г.)

На основе термодинамического подхода в рамках модели Ландау рассмотрено температурное поведение генерации второй акустической гармоники, индуцированной электрическим полем, при переходе кристалла в сегнетоэлектрическое состояние. Показано, что появление в сегнетоэлектрической фазе квадратичного по электрическому полю вклада в поляризацию приводит к смене знака второй акустической гармоники и изменению ее величины по сравнению с парафазой. Приводятся результаты расчета для переходов первого, второго рода и в трикритической точке.

Работа поддержана проектом ГК 0.2.740.11.5162, РФФИ (проект № 10-02-00557а) и для А.К. Таганцева Swiss National Science Foundation.

Возбуждение акустических колебаний на частоте ω с помощью электрического поля возможно в кристаллах, обладающих пьезоэффектом (и соответственно обратным пьезоэффектом), в котором связь между компонентами деформации и электрического поля описывается линейной зависимостью [1]

$$U_{ij} = d_{ijk}E_k, \tag{1}$$

где U_{ij} — компоненты тензора деформаций, d_{ijk} — тензор обратного пьезоэффекта, E_k — электрическое поле. Примерами служат нецентросимметричные кристаллы кварца α-SiO_2, ниобата лития $LiNbO_3$ и др.

В центросимметричных кристаллах за счет электрострикции электрическое поле может индуцировать вторую акустическую гармонику на частоте 2ω:

$$U_{ij} = M_{ijkl}E_kE_l, \tag{2}$$

где M_{ijkl} — тензор электрострикции [2]. С помощью электрострикции возможно возбуждение и первой акустической гармоники, если электрическое поле, подаваемое на кристалл, имеет постоянную и переменную составляющие $\mathbf{E} = \mathbf{E}^0 + \mathbf{E}^\omega$ за счет линеаризации электрострикции. Этот эффект использовался, в частности, для возбуждения поверхностных и объемных акустических волн в $SrTiO_3$ [3–5].

В сегнетоэлектрических кристаллах, обладающих спонтанной поляризацией $\mathbf{P}$, связь между компонентами деформации и поляризацией можно записать в виде [2]

$$U_{ij} = g_{ijk}P_k + Q_{ijkl}P_kP_l. \tag{3}$$

В переменном электрическом поле $\mathbf{E}_\sim = \mathbf{E}_0\cos(\omega t)$ переменные составляющие деформации определяются зависимостью $P(E)$, т.е. в первом приближении диэлектрической восприимчивостью χ_{ij}, описывающей поведение поляризации в слабом виде $P_i(E_j) = \chi_{ij}E_j$. Ограничиваясь этим приближением, из (3) можно получить следующие выражения для компонент деформации U_{ij}^ω и $U_{ij}^{2\omega}$, изменяющихся во времени с частотой ω и 2ω соответственно:

$$U_{ij}^\omega = g_{ijk}\chi_{kl}E_l^\omega \qquad (\sim g\chi E),$$

$$U_{ij}^{2\omega} = \frac{1}{2}Q_{ijkl}\chi_{ks}E_s^\omega\chi_{lt}E_t^\omega \qquad \left(\sim Q(\chi E)^2\right). \tag{4}$$

Отсюда следует, что при не зависящей от температуры величине компонент тензоров g и Q температурная зависимость амплитуды первой акустической гармоники определяется зависимостью восприимчивости $\chi_{ij}(T)$, а второй — квадратом восприимчивости $\chi_{ij}^2(T)$.

Следует, однако, иметь в виду, что, поскольку переход в сегнетоэлектрическое состояние сопровождается потерей центра инверсии, в сегнетоэлектрической фазе зависимость поляризации от электрического поля содержит вклад, квадратично зависящий от электрического поля, и выражение для поляризации (без использования тензорных обозначений) в общем случае записывается в виде

$$P(E) = P_s + \hat{\chi}E + \hat{\xi}E^2. \tag{5}$$

Если тензор $\hat{\chi}$ разрешен в кристаллах любой симметрии, то тензор $\hat{\xi}$ не равен нулю только в средах, не обладающих центром инверсии. В оптическом диапазоне частот квадратичная по электрическому полю поляризация приводит к генерации второй оптической гармоники, которая исследовалась в большом количестве работ и является мощным методом изучения локальной кристаллической симметрии [6,7]. В настоящей работе показано, что учет квадратичного по электрическому полю вклада в поляризацию приводит к кардинальному изменению температурной зависимости генерации второй акустической гармоники при фазовых переходах в сегнетоэлектрическое состояние по сравнению с приближением, не учитывающим этот вклад.

Рассмотрим в рамках термодинамической модели Ландау случаи перехода кристалла в сегнетоэлектрическое состояние путем фазовых переходов первого, второго рода и в трикритической точке.

В случае собственного сегнетоэлектрического фазового перехода, описываемого однокомпонентным параметром порядка **P**,[1] термодинамический потенциал без учета тензорных обозначений имеет вид [8]

$$F = \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + qP^2U + \frac{1}{2}c_0U^2 - PE, \tag{6}$$

где $\alpha = \lambda(T - T_c)$ и λ, β, q, c_0 — положительные, не зависящие от температуры коэффициенты. Будем полагать, что поляризация направлена по оси z и коэффициент электрострикции q и упругая константа c_0 определяются $zzzz$-компонентами соответствующих тензоров. Считая, что кристалл находится в свободном состоянии (напряжение $\sigma = \partial F/\partial U = 0$), имеем выражение для спонтанной деформации U

$$U = -\frac{qP^2}{c_0} = QP^2, \tag{7}$$

где $Q = -q/c_0$.

Уравнение состояния с учетом (7) имеет вид

$$\alpha P + \beta^* P^3 + \gamma P^5 - E = 0, \tag{8}$$

где $\beta^* \equiv \beta - 2\frac{q^2}{c_0} > 0$ для фазового перехода второго рода, $\beta^* < 0$ для фазового перехода первого рода и $\beta^* = 0$ в трикритической точке. Решение (8) будем искать в виде $P = P_s + P_\sim$, где P_s — спонтанная поляризация, $P_\sim = P^{\mathrm{I}} + P^{\mathrm{II}}$, P^{I} и P^{II} — компоненты поляризации, линейно и квадратично зависящие от электрического поля.

В парафазе $P_s = 0$ и выражение (8) принимает вид $\alpha P_\sim + \beta^* P_\sim^3 + \gamma P_\sim^5 - E = 0$. В этом случае поляризация $P^{\mathrm{II}} = 0$, поскольку зависимость поляризации от электрического поля $P(E)$ может содержать только нечетные степени E. Основной вклад в поляризацию **P** дает линейный член $P_\sim = \chi E_\sim$, определяемый линейной восприимчивостью $\chi = 1/\alpha$.

Пренебрегая членами более высокого порядка по E, получаем

$$U(E) = \frac{QE_\sim^2}{\alpha^2}$$

или для отношения амплитуды деформации $U_{2\omega}$ к величине $(\chi E_0)^2$, где E_0 — амплитуда переменного электрического поля,

$$\frac{U_{2\omega}}{(\chi E_0)^2} = \frac{Q}{2}. \tag{9}$$

В сегнетофазе при $T < T_c$ для непрерывного фазового перехода и при $T < T_c + 3/4\Delta T$ для фазового перехода первого рода $P_S \neq 0$. Величина $\Delta T = (\beta^*)/4\lambda\gamma$ определяет близость фазового перехода второго рода к трикритической точке либо температурный гистерезис фазового перехода первого рода. Температура $T = T_c + 3/4\Delta T$ соответствует равенству энергий пара- и сегнетоэлектрического состояний для фазового перехода первого рода. Равновесные значения поляризации, получаемые из (8) при $E = 0$, определяются выражением

$$P_s^2 = -\frac{\beta^*}{2\gamma}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{T - T_c}{\Delta T}}\right] = \frac{\lambda^{1/2}}{\gamma^{1/2}}\left[\pm\sqrt{\Delta T} + \sqrt{T_c + \Delta T - T}\right], \tag{10}$$

где знаки $+$ и $-$ соответствуют фазовым переходам первого и второго рода. Выражения для P^{I}, P^{II} (при $P = P_S + P_\sim$) и P^2, полученные из (8) при $E_\sim \neq 0$, имеют следующий вид:

$$P^{\mathrm{I}} = \frac{E}{\alpha + 3\beta^* P_S^2 + 5\gamma P_S^4} = \chi E, \tag{11}$$

$$P^{\mathrm{II}} = -\frac{3}{2}\frac{(\chi E)^2}{P_S}R(T), \tag{12}$$

$$\begin{aligned} P^2 &= (P_S + P_\sim^{\mathrm{I}} + P_\sim^{\mathrm{II}})^2 \\ &= P_S^2 + 2P_S P_\sim^{\mathrm{I}} + (P_\sim^{\mathrm{I}})^2 + 2P_S P_\sim^{\mathrm{II}} + \dots \\ &= P_S^2 + 2P_S\chi E + (\chi E)^2 - 3(\chi E)^2 R(T), \end{aligned} \tag{13}$$

где введена функция $R(T)$:

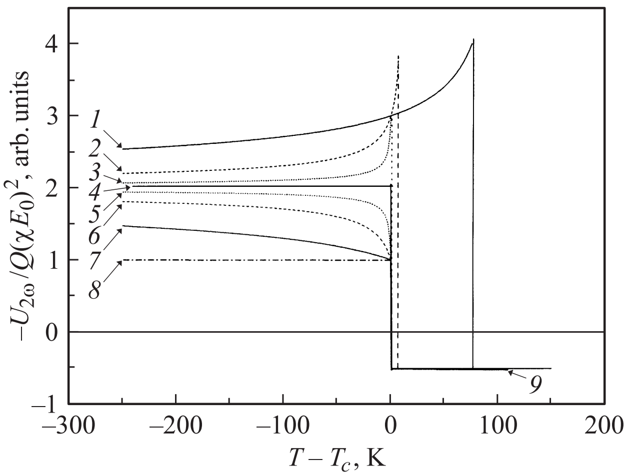
$$R(T) = \frac{\left(1 + \frac{10\gamma}{3\beta^*}P_S^2\right)}{\left(1 + \frac{2\gamma}{\beta}P_S^2\right)} = \mp\frac{1 - \frac{5}{3}\left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{T - T_c}{\Delta T}}\right]}{\sqrt{1 - \frac{T - T_c}{\Delta T}}}. \tag{14}$$

Последние два члена в выражении (13) дают вклад во вторую акустическую гармонику в сегнетоэлектрической фазе. В результате получаем

$$\frac{U_{2\omega}}{(\chi E_0)^2} = \frac{Q}{2}\left[1 - 3R(T)\right] = -Q\frac{\left(2\cdot\sqrt{T_c + \Delta T - T} \pm \sqrt{\Delta T}\right)}{(\sqrt{T_c + \Delta T - T})}, \tag{15}$$

где знаки $+$ и $-$ относятся к фазовым переходам первого и второго рода соответственно, а случай $\Delta T = 0$ — к фазовому переходу в трикритической точке.

[1] Примерами таких переходов может служить переход из кубической фазы $m3m$ в тетрагональную фазу $4mm$ в $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, а также фазовые переходы в одноосных сегнетоэлектриках TGS, BPI и др.



Температурная зависимость $-U_{2\omega}/Q(\chi E_0)^2$ в сегнетофазе (*1–8*) и в парафазе (*9*). Для случаев фазового перехода первого рода при $\Delta T = 100$ (*1*), 10 (*2*), 1 K (*3*), перехода в трикритической точке (*4*), перехода второго рода при $\Delta T = 1$ (*5*), 10 (*6*), 100 K (*7*), перехода второго рода при $\gamma = 0$ (*8*).

Как видно из (9) и (15), в сегнетоэлектрической фазе $U_{2\omega}$ имеет знак, противоположный наблюдаемому в парафазе, и другую абсолютную величину. Эти различия возникают в результате учета квадратичного по электрическому полю вклада в поляризацию ($P^{\mathrm{II}}_{\sim}$), который возникает в сегнетофазе (13). В относительно слабых полях величина P^{II} может быть на несколько порядков меньше, чем P^{I}, но ее вклад в квадрат поляризации характеризуется большей величиной и противоположным знаком по сравнению с вкладом $(\chi E)^2$ от линейной по полю поляризации. Легко показать, что в случае фазового перехода второго рода, когда членом γP^6 в (6) можно пренебречь, отношение $U_{2\omega}/(\chi E_0)^2$ при $T < T_c$ не зависит от температуры и равно $-Q$.

На рисунке приведены зависимости отношения $-U_{2\omega}/Q(\chi E_0)^2$ для случаев фазовых переходов первого и второго рода для значений $\Delta T = 1$, 10 и 100 K, а также для перехода в трикритической точке ($\Delta T = 0$) и перехода второго рода при $\gamma = 0$. Для всех типов переходов знак $U_{2\omega}/Q(\chi E_0)^2$ изменяется скачком в точке перехода, а абсолютная величина $U_{2\omega}/Q(\chi E_0)^2$ увеличивается по сравнению с парафазой. В сегнетоэлектрической фазе при понижении температуры абсолютная величина $U_{2\omega}/Q(\chi E_0)^2$ увеличивается для фазового перехода второго рода ($\gamma \neq 0$) и уменьшается для фазовых переходов первого рода. В случае фазового перехода в трикритической точке ($\beta^* = 0$) и фазового перехода второго рода при $\gamma = 0$ величина $U_{2\omega}/Q(\chi E_0)^2$ не зависит от температуры при $T < T_c$.

Интересно отметить, что, как показывает расчет, для всех типов переходов выполняется определенное соотношение между величинами $U_{2\omega}/(\chi E_0)^2$ в сегнетофазе и в парафазе. Напомним, что в парафазе для всех типов переходов отношение $U_{2\omega}/(\chi E_0)^2$ не зависит от температуры. Отношение величины $U_{2\omega}/(\chi E_0)^2$ в сегнетофазе (FE) к $U_{2\omega}/(\chi E_0)^2$ в парафазе (PE) равно отношению наклонов соответствующих обратных восприимчивостей $1/\chi$:

$$\frac{\left.\frac{U_{2\omega}}{(\chi E_0)^2}\right|_{\mathrm{FE}}}{\left.\frac{U_{2\omega}}{(\chi E_0)^2}\right|_{\mathrm{PE}}} = \frac{\left.\frac{\partial(\chi^{-1})}{\partial T}\right|_{\mathrm{FE}}}{\left.\frac{\partial(\gamma^{-1})}{\partial T}\right|_{\mathrm{PE}}}. \tag{16}$$

Это соотношение позволяет определить величину $U_{2\omega}$ в сегнетофазе, если известны температурная зависимость восприимчивости $\chi(T)$ и величина $U_{2\omega}$ в парафазе.

Тензор $\hat{\xi}$ в выражении (5) нечетен относительно инверсии пространства. Соответственно и выражение для P^{II} (11) меняет знак при изменении направления спонтанной поляризации P_S на противоположное. Тем не менее, поскольку вклад P^{II} в квадрат поляризации определяется произведением $P_s P^{\mathrm{II}}_{\sim}$, знак $U_{2\omega}$ при переключении поляризации не меняется. Отсюда следует, что в образце, разбитом на сегнетоэлектрические домены с противоположной ориентацией поляризации P_S с закрепленными доменными стенками, квадратичный по электрическому полю вклад в полную поляризацию может быть равен нулю (если полная поляризация образца равна нулю), но $U_{2\omega}$ будет той же самой, что и в случае монодоменного образца. Если стенки свободны, то в восприимчивости χ необходимо учитывать вклад от движения доменных границ в электрическом поле.

Косвенным подтверждением описанных выше явлений могут служить результаты работы [9], в которой проводились температурные измерения константы электрострикции в керамике $BaTiO_3$. Величина Q определялась из измерений деформаций на частоте 2ω, индуцированных электрическим полем на частоте ω. В области перехода в сегнетоэлектрическое состояние при $T_c = 120°$C наблюдалась аномалия, при которой в узком температурном диапазоне величина Q резко уменьшалась, затем также резко увеличивалась и при дальнейшем понижении температуры ниже T_c медленно уменьшалась. Такое поведение качественно согласуется с проведенным выше рассмотрением, если в [9] измерялась только амплитуда второй акустической гармоники, а изменения фазы не регистрировались.

Таким образом, учет квадратичного зависящего от электрического поля вклада в поляризацию приводит к сильным изменениям генерации второй акустической гармоники при переходе кристалла в сегнетоэлектрическое состояние. Эти изменения имеют скачкообразный характер и сопровождаются изменением фазы второй акустической гармоники на 180°. Отметим, что аналогичное поведение может наблюдаться и в других явлениях, величина которых определяется квадратом поляризации P^2. В качестве примера можно привести генерацию второй оптической гармоники (ВОГ). Если нелинейная оптическая поляризация пропорциональна электрической поляризации кристалла, то интенсивность ВОГ пропорциональна квадрату поляризации. Модуляция электрической поляризации электрическим полем на частоте ω приведет к изменению интенсивности ВОГ на частоте 2ω и к проявлению эффектов, аналогичных рассмотренным выше. Другим примером может служить изменение в электрическом поле вклада в двулучепреломление (или в показатель преломления света), пропорционального квадрату поляризации. В этом случае, однако, следует учитывать, что двулучепреломление на частоте 2ω будет определяться как изменением величины показателей преломления, так и изменением толщины кристалла под действием электрического поля. Отметим также, что проведенное рассмотрение может быть распространено и на магнитные кристаллы. В этом случае вместо поляризации $\mathbf{P}$ следует использовать намагниченность $\mathbf{M}$, а вместо электрического поля $\mathbf{E}$ — магнитное поле $\mathbf{H}$.

Список литературы

[1] W.G. Cady. Piezoelectricity. Mc Grow Hill, N.Y. (1946). P. 699.
[2] H.E. Kay. Rep. Prog. Phys. **18**, 230 (1955).
[3] Е.В. Балашова, А.Б. Шерман. Письма в ЖТФ **9**, 108 (1983).
[4] В.Н. Кудрявцев. Письма в ЖТФ **9**, 395 (1983).
[5] E.V. Balashova, V.V. Lemanov, R. Kunze, G. Martin, M. Weihnacht. Solid State Commun. **94**, 17 (1995).
[6] Y.R. Shen. The principles of nonlinear optics. Wiley, N.Y. (1984). P. 456.
[7] N. Bloembergen. Nonlinear optics. Addison–Wesley, Redwood City (1991). 229 p.
[8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Электродинамика сплошных сред. Наука, М. (1982). 620 с.
[9] G. Schmidt. Z. Phys. **145**, 534 (1956).