

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ

© О.А.Акципетров,* К.А.Воротилов, Д.А.Климкин,* Е.Д.Мишина,
А.А.Никулин,* А.С.Сигов, А.А.Федянин,*
М.А.С.Девиллерс,** Т.Расинг**

Московский государственный институт радиотехники,
электроники и автоматики,
117454 Москва, Россия

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

**Университет, Наймеген, Нидерланды
(Поступила в Редакцию 6 мая 1996 г.)

С целью исследования микроструктуры тонких сегнетоэлектрических керамических пленок измерены азимутальные зависимости интенсивности оптической второй гармоники (ВГ) и индикатрисы рассеяния ВГ. Рассчитаны функция распределения кристаллитов по ориентациям в плоскости пленки, корреляционная длина флуктуаций нелинейных источников и степень упорядочения пленок.

Нелинейно-оптическое исследование тонких керамических сегнетоэлектрических пленок представляет большой интерес как в прикладном, так и в фундаментальном аспектах. Пленки типа ABO_3 используются в различных устройствах микроэлектроники, таких как энергонезависимые элементы памяти, сенсоры, актюаторы. Кроме того, эти пленки обладают значительными величинами нелинейно-оптических констант, поэтому они могут быть использованы в устройствах оптоэлектроники. Свойства этих пленок в сильной степени зависят от их структуры. Ее локальная диагностика может быть проведена с использованием метода генерации оптической второй гармоники (ГВГ), уникальные возможности которого были продемонстрированы в последнее десятилетие при исследовании свойств тонких (вплоть до монослоев) пленок, поверхностей и границ раздела (см. обзоры) [1,2]. Эффективность метода ГВГ связана с высокой чувствительностью нелинейного отклика к симметрии исследуемой системы. Это позволяет получить дополнительную информацию о структурных свойствах материалов, недоступную другим оптическим методам. Например, в электрическом дипольном приближении оптический процесс порядка n может быть чувствителен только к симметрии со степенью не выше $n + 1$ [3]. Это означает, что в линейном оптическом эксперименте можно выделить только оси второго порядка, в то время как метод ГВГ чувствителен также и к симметрии третьего порядка. Диагностические воз-

возможности метода ГВГ были расширены благодаря использованию современных фемтосекундных лазеров, позволяющих исследовать оптические свойства материалов, практически не выводя их из состояния термодинамического равновесия (даже если излучение накачки попадает в полосу поглощения).

Вместе с тем исследование ГВГ в керамических пленках представляет собой весьма актуальную задачу для фундаментальной нелинейной оптики. Специфической особенностью этих объектов является то, что они практически изотропны и однородны, если речь идет о линейно-оптических свойствах, однако проявляют себя как существенно анизотропные и случайно-неоднородные системы в квадратичном оптическом отклике. Такая особенность обусловлена структурой пленок, состоящих из микрористаллитов со случайной ориентацией кристаллографических осей в плоскости пленки. Следует отметить, что ГВГ на случайных источниках изучалась ранее только в объеме вещества [4,5]. При исследовании ГВГ в тонких пленках со случайными источниками возникают проблемы, требующие совмещения экспериментальных методик, применявшихся ранее раздельно для исследования монокристаллических образцов и ультрадисперсных систем. В первом случае необходимо измерять азимутальные зависимости интенсивности второй гармоники (ВГ) для различных комбинаций поляризаций излучений накачки и второй гармоники, что позволяет получить значения компонент тензора квадратичной восприимчивости кристалла [6]. Во втором случае измерения индикатрис рассеяния (ИР) ВГ дают информацию о тензоре восприимчивости второго порядка (или гиперполяризуемости) отдельного рассеивателя (как в случае гиперрэлеевского рассеяния на молекулах [5]).

К настоящему времени существует только несколько публикаций, посвященных исследованию ГВГ в тонких пленках сегнетоэлектриков [7,8]. В данной работе представлены результаты экспериментального исследования морфологических и нелинейно-оптических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок $Pb_x(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (ПТС), структура которых изменялась путем варьирования параметров процедуры приготовления. Используемая в работе нелинейно-оптическая методика основана на совместных измерениях азимутальных зависимостей интенсивности ВГ и ИР во ВГ.

1. Эксперимент

Пленки ПТС с различной кристаллической структурой изготовлены золь-гель-методом [9] с избытком свинца y в пленкообразующем растворе, меняющемся в пределах от 0 до 0.5 относительно стехиометрического значения, и затем отожжены при температуре 650°C . Такая технология позволяет получить пленки, состоящие из столбчатых микрористаллитов с поперечным размером, изменяющимся в пределах 100–1000 nm [10]. Концентрация свинца x в пленке на 5–10% меньше, чем в растворе, вследствие испарения свинца в процессе отжига [10]. Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей показали наличие микрористаллитов в перовскитной фазе с ориентацией граней в плоскости пленки (111) (с относительной концентрацией $n_{(111)}$) и (100), причем $n_{(111)}$ менялась с изменением избытка свинца в пределах 0.2–0.97 [11].

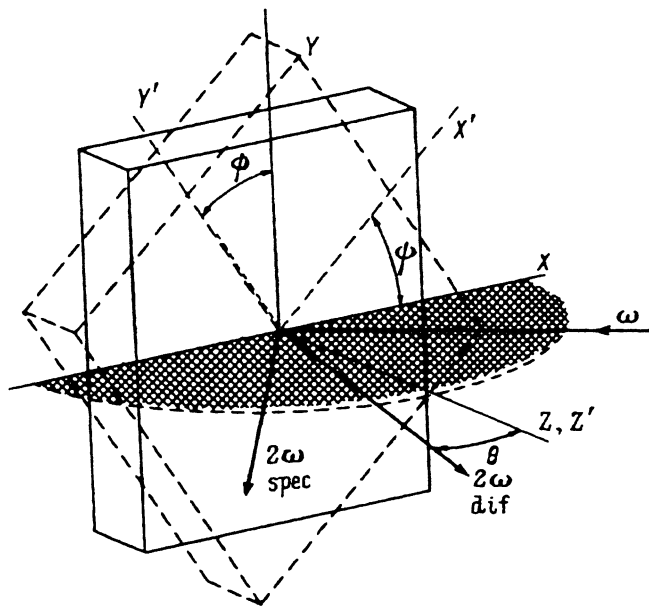


Рис. 1. Геометрия эксперимента.

XYZ — лабораторная (неподвижная) система координат, $X'Y'Z'$ — система координат, связанная с пленкой, ψ и θ — азимутальный и полярный углы соответственно.

Линейные оптические свойства и толщина пленки определялись методом спектроскопической эллипсометрии в диапазоне 200–1000 nm.

В нелинейно-оптических экспериментах использовалось излучение накачки с длиной волны 739 nm лазера на титанат-сапфире с длительностью импульса 100 fs, частотой повторения 82 MHz, средней мощностью 100 mW, сфокусированного в пятно диаметром около 100 μm . Угол падения был равен 45°. Излучение накачки и ВГ было поляризовано перпендикулярно плоскости падения (s, s -геометрия). На рис. 1 представлено схематическое изображение геометрии эксперимента.

Анизотропная зависимость интенсивности ВГ $I_{2\omega}(\psi)$ измерялась в зеркальном направлении при вращении образца относительно нормали Z к поверхности пленки (XYZ — лабораторная неподвижная система координат, $X'Y'Z'$ — подвижная система координат, связанная с пленкой, азимутальный угол ψ измерялся между осями X и X').

Индикатрисы рассеяния ВГ измерялись при вращении системы регистрации относительно вертикальной оси Y' . Начало отсчета полярного угла θ выбрано таким образом, чтобы θ был равен нулю в направлении нормали к поверхности пленки и отрицателен в направлении излучения накачки.

На рис. 2 приведена азимутальная зависимость $I_{2\omega}(\psi)$, на рис. 3 — ИР излучения ВГ для образца с $y = 0.05$ ($n_{(111)} = 0.92$). $I_{2\omega}(\psi)$ представляет собой суперпозицию значительного изотропного фона и анизотропной зависимости с двумя максимумами. Анизотропные зависимости такого вида наблюдались для всех образцов, за исключением образца с $y = 0$ ($n_{(111)} = 0.97$), для которого зависимость $I_{2\omega}(\psi)$ была полностью изотропна.

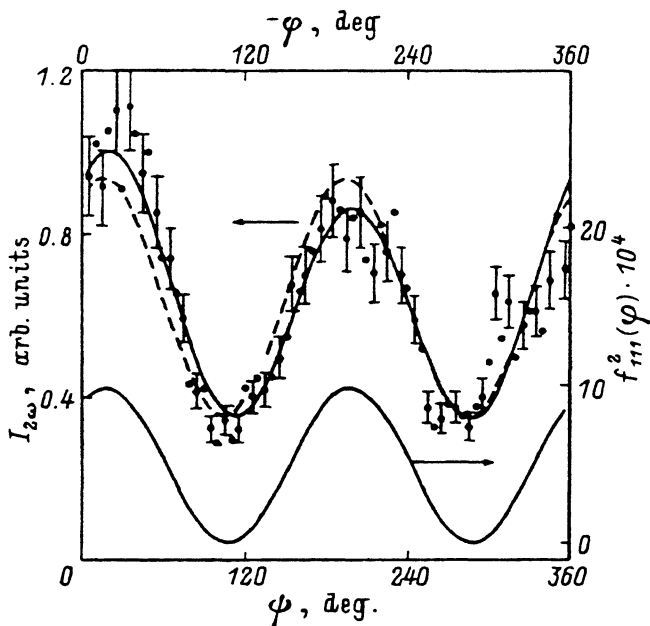


Рис. 2. Азимутальная зависимость интенсивности ВГ в пленках ЦТС с $n_{(111)} = 0.92$ (левый масштаб).

Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимация по Фурье-гармоникам до $n = 7$, штриховая — результат подгонки нулевой и второй Фурье-гармониками. Правый масштаб — зависимость квадрата функции распределения $f_{(111)}(\varphi)$ по ориентациям от азимутального угла, вычисленная по формуле (1) со значениями параметров $S_1 = -0.007$, $C_1 = 0.028$.

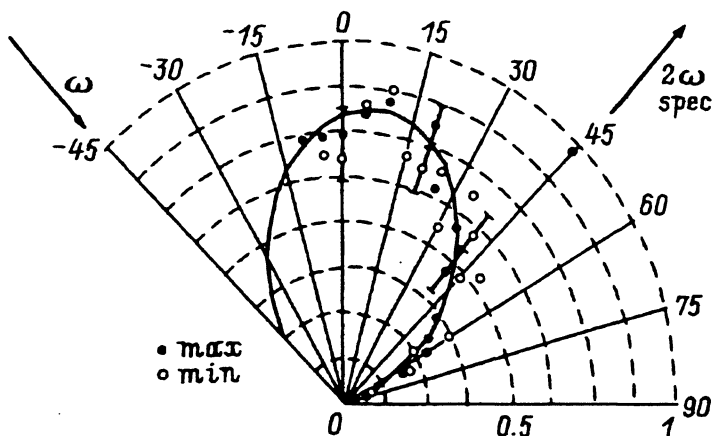


Рис. 3. Индикатриса рассеяния излучения ВГ в минимуме и максимуме анизотропной зависимости.

Сплошная линия — результат аппроксимации экспериментальных данных по формуле (5).

Все ИР измерялись в максимуме и в минимуме анизотропной зависимости. Легко видеть, что ИР в максимуме анизотропной зависимости состоит из двух частей: острого пика в зеркальном направлении, наложенного на очень широкую зависимость интенсивности излучения ВГ от полярного угла (фон). ИР в минимуме анизотропной

зависимости представляет собой только фон, который в пределах экспериментальной погрешности совпадает с фоном для ИР в максимуме. Это означает, что диффузная часть сигнала полностью изотропна, в то время как зеркальная часть (за вычетом диффузного фона) полностью анизотропна, т. е. обращается в нуль в минимумах азимутальной зависимости.

2. Интерпретация результатов

При теоретическом анализе экспериментальных данных мы рассматриваем пленку как случайную смесь кристаллитов (111) и (100), равномерно заполняющих пленку с поверхностными концентрациями $n_{(111)}$ и $n_{(100)} = 1 - n_{(111)}$ соответственно. Анизотропия линейного отклика кристаллитов пренебрежимо мала; следовательно, в линейно-оптическом смысле пленка представляет собой однородную среду с изотропной локальной диэлектрической проницаемостью. При этом эффекты запаздывания (включая эффекты оптической интерференции в пленке) на частоте накачки и ВГ учитываются с помощью факторов локального поля для трехслойной среды [12]. В то же время существенная анизотропия объемного дипольного квадратичного отклика кристаллитов каждого типа учтена в структуре тензоров их квадратичной восприимчивости.

Ориентация отдельного кристаллита в плоскости пленки характеризуется азимутальным углом φ относительно оси X' в системе координат, связанной с пленкой. Угол φ является случайной величиной, описываемой функцией распределения $p_i(\varphi) = 1/2\pi + f_i(\varphi)$, где $i = (111)$, (100) и $\int d\varphi f_i(\varphi) = 0$. В данной работе мы ограничиваемся изучением функции $f_{(111)}(\varphi)$ для образца с $n_{(111)} = 0.92$, считая его для простоты однокомпонентной системой.

Периодическая функция $f_{(111)}$ может быть представлена в виде ряда Фурье относительно угла φ

$$f_{(111)}(\varphi) = \sum_n \left(C_n \cos(n\varphi) + S_n \sin(n\varphi) \right). \quad (1)$$

Зеркальная и диффузная компоненты ВГ, $I_{2\omega}^{\text{spec}}$ и $I_{2\omega}^{\text{dif}}$, могут быть аналогичным образом разложены в ряд Фурье относительно азимутального угла ψ , при этом коэффициенты этих разложений известным образом зависят от коэффициентов C_n , S_n (соответствующие выражения для краткости опускаем). Разумной аппроксимацией для экспериментальных азимутальных зависимостей зеркальной компоненты (рис. 2) служит выражение

$$I_{2\omega}^{\text{spec}}(\psi) = I_0^{\text{spec}} + I_{c2}^{\text{spec}} \cos(2\psi) + I_{s2}^{\text{spec}} \sin(2\psi). \quad (2)$$

В то же время диффузная компонента ВГ практически изотропна

$$I_{2\omega}^{\text{dif}}(\psi) = I_0^{\text{dif}}. \quad (3)$$

Из приближений (2) и (3) следует, что в разложении (1) коэффициенты C_n и S_n с $n = 2, 3, 4, 6$ пренебрежимо малы. Это служит эмпирическим основанием для того, чтобы положить все C_n и S_n с $n > 1$ равным нулю. Таким образом, выражение для $f_{(111)}(\varphi)$ включает только

Фурье-гармоники с $n = 1$, причем $|C_1|$ и $|S_1|$ можно рассчитать, используя экспериментальные значения $I_{c_2}^{spec}$, I_0^{spec} , I_0^{dif} . Функция $(f_{(111)}(\varphi))^2$ приведена на рис. 2 (см. единицы измерения на правой оси). Симметрия первого порядка функции распределения указывает на существование оси симметрии в плоскости пленки. Это означает наличие преимущественной ориентации микрокристаллитов, что может быть обусловлено как процедурой приготовления, так и свойствами подложки. Величина

$$\sigma \equiv \left(1/2\pi \int_0^{2\pi} f_{(111)}^2(\varphi) d\varphi \right)^{1/2} = \sqrt{1/2(S_1^2 + C_1^2)}$$

характеризует отклонение функции распределения от однородной (изотропной). Поэтому мы называем σ степенью упорядочения, определяющей долю кристаллитов, вносящих анизотропный вклад в излучение ВГ. Для определенной таким образом величины σ имеет место выражение

$$\sigma = 1/\pi \sqrt{I_0^s / (I_0^s + K\Omega I^{dif})}, \quad (4)$$

где Ω — угловая апертура системы регистрации, $K = 2\pi \cos(\theta_0)(l_{cor}/\lambda_{2\omega})^2$, l_{cor} — пространственный масштаб корреляционной функции нелинейных источников. Последняя величина может быть рассчитана из экспериментальной зависимости $I_{2\omega}^{dif}$ от полярного угла θ , поскольку вид ИР диффузной компоненты ВГ определяется корреляционной функцией флуктуаций нелинейной поляризации, индуцированной в пленке. Эти флуктуации вызваны двумя типами структурного беспорядка: случайной ориентацией и случайным расположением кристаллитов в плоскости пленки. Используя формализм, анало-

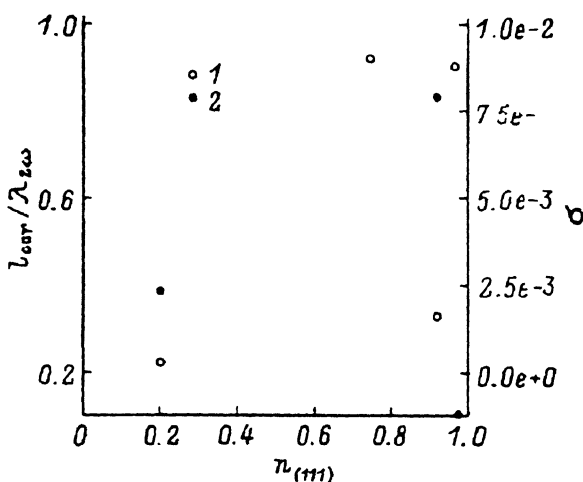


Рис. 4. Длина корреляции в единицах длины волны ВГ (левый масштаб) (1) и мера упорядоченности кристаллитов (правый масштаб) (2).

гичный описанному в [13], мы получили следующее выражение для ИР:

$$I_{2\omega}^{\text{dif}}(\theta) \propto \cos^2(\theta) \left(a - c \left(\frac{2\pi}{\lambda_{2\omega}} \right)^2 \left(\sin(\theta) - \sin(\theta_0) \right)^2 \right), \quad (5)$$

где параметры a и c , рассматриваемые нами в качестве подгоночных, определяют длину корреляции $l_{\text{cor}} = \sqrt{2c/a}$. Результаты подгонки ИР (для образца с $n_{(111)} = 0.92$) и полученная зависимость длины корреляции от $n_{(111)}$ приведены на рис. 3 и 4 соответственно.

Несмотря на то что для простоты мы ограничились рассмотрением однокомпонентного образца, используемый подход является достаточно общим, поскольку выражение (5) справедливо также и для двухкомпонентных пленок. Это позволяет оценить степень упорядочения σ для всего набора образцов (рис. 4).

Таким образом, совместные измерения азимутальной вращательной анизотропии и индикатрисы рассеяния излучения ВГ позволяют получить количественную и качественную информацию о морфологических свойствах пленок сегнетоэлектрической керамики, а именно информацию о корреляционной длине флуктуаций нелинейных источников в пленке и о величине низших гармоник функции распределения кристаллов по ориентациям в плоскости пленки. При этом для исследованных пленок направление преимущественной азимутальной ориентации кристаллитов в плоскости пленки совпадает с максимумом азимутальной анизотропной зависимости, а величина структурного упорядочения пленок σ не превышает 0.01.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ 96-02-19533а, РФФИ 95-02-05893а), фондом ISSEP (683р) и фондом INTAS-93 (370).

Список литературы

- [1] J.F. McGilp. *Prog. Surf. Sci.* **49**, 1 (1995).
- [2] T.F. Heinz. In: *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena* / Ed. H.-E. Ponath, G.I. Stegeman. North Holland. Amsterdam (1991). P. 355.
- [3] В. Коопманс, F. Woude, G. Sawatzky. *Phys. Rev.* **B46**, 12780 (1992).
- [4] С. Келих. Молекулярная нелинейная оптика. Наука. М. (1991). 671 с.
- [5] K. Clays, A. Persoons. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2980 (1991).
- [6] Y.R. Shen. *J. Vac. Sci. Technol.* **B3**, 1464 (1985).
- [7] О.А. Акципетров, С.В. Апухтина, А.А. Никулин, К.А. Воротилов, Е.Д. Мишина, А.С. Сигов. Письма в ЖЭТФ **54**, 563 (1991).
- [8] О.А. Aktsipetrov, A.A. Fedyanin, D.A. Klimkin, A.A. Nikulin, E.D. Mishina, A.S. Sigov, K.A. Vorotilov, C.W. Hasselt, M.A.C. Devillers, Th. Rasing. *Ferroelectrics*. In press (1996).
- [9] К.А. Vorotilov, M.I. Yanovskaya, O.A. Dorokhova. *Integrated Ferroelectrics* **3**, 33 (1993).
- [10] M. Klee, A. Veirman, P. Weijer, U. Mackens, H. Hal. Phillips *J. Res.* **47**, 263 (1993).
- [11] Л.И. Соловьева, И.Е. Обвинцева, М.И. Яновская, К.А. Воротилов, В.А. Васильев. Неорган. материалы. В печати (1996).
- [12] А.А. Абрикосов, Л.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. Физматгиз. М. (1962). 443 с.
- [13] А.А. Никулин, А.В. Петухов. ДАН **304**, 87 (1989).