

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В КРИСТАЛЛЕ $TlInS_2$

А.Г. Абдуллаев, А.М. Агальцов, В.С. Горелик, Т.Д. Ибрагимов

Обнаружено излучение на частоте второй оптической гармоники в субмикронном поверхностном слое кристалла $TlInS_2$ при низких температурах и исследована его температурная зависимость.

Соединение $TlInS_2$ относится к слоистым кристаллическим структурам и характеризуется сильной анизотропией ряда физических свойств. В работе /1/ на основе рентгеноструктурных исследований был сделан вывод о том, что возможными группами симметрии в данном случае являются C_2^2 , C_s^4 , C_{2h}^2 , C_{2h}^6 . Авторы работы /2/ показали, что вид колебательных спектров $TlInS_2$, полученных при комнатной температуре, можно объяснить на основе пространственной группы C_{2h}^6 . Исследование этого кристалла методами ИК и КР спектроскопии при комнатной и азотной температурах выявило существенное изменение колебательных спектров /3/. В связи с этим было сделано предположение о том, что при низких температурах в $TlInS_2$ происходит структурный фазовый переход. Мягкая мода, соответствующая этому переходу, впоследствии была обнаружена в субмиллиметровой области спектра /4/. Исследования $TlInS_2$ методами нейтронной дифракции и дилатометрии привели к выводу о существовании двух фазовых переходов вблизи температур $T_1 = 216$ К и $T_2 = 204$ К /5/. Кроме того, было показано, что в интервале температур $T_2 < T < T_1$ реализуется несоразмерная фаза. В работе /6/ была исследована температурная зависимость диэлектрической проницаемости и обнаружены аномалии, указывающие на фазовые переходы при тех же температурах. Там же было показано, что при $T_2 = 204$ К происходит сегнетоэлектрический фазовый переход второго рода, связанный с появлением спонтанной поляризации P_s ниже точки перехода.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования температурной зависимости интенсивности второй оптической гармоники (ВОГ) в субмикронной поверхностной области кристалла $TlInS_2$.

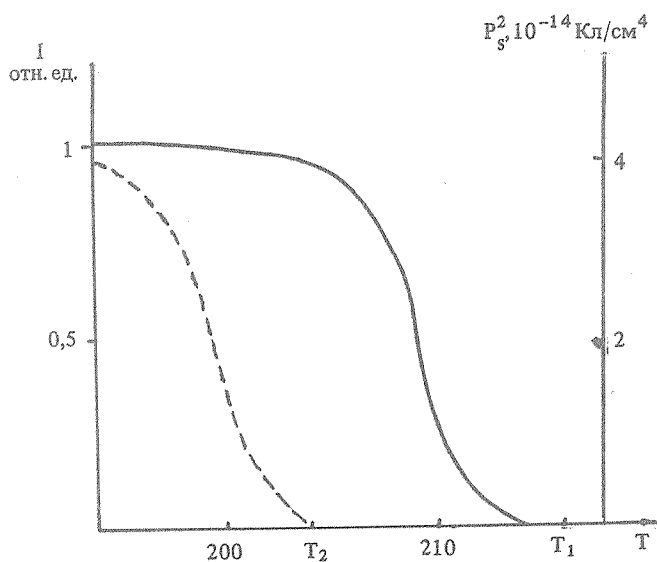
Кристаллы для исследований были выращены методом Бриджмена. Контроль состава полученных монокристаллов проводился на электронном спектрометре ЭС-2401. Путем скалывания по плоскостям спайности (001) получались плоскопараллельные пластинки толщиной $20 \div 100$ мкм. Анализ коноскопической картины в поляризационном микроскопе показал, что оптическая ось кристалла направлена перпендикулярно поверхности скола. Определение коэффициентов поглощения на частотах возбуждающей линии лазера и второй оптической гармоники проводилось на двухлучевом спектрофотометре модели 557 фирмы "Хитачи".

Возбуждение ВОГ осуществлялось с помощью лазера на парах меди с длиной волны генерации $\lambda = 578,2$ нм, средней мощностью 1 Вт, пиковой мощностью 10^4 Вт, длительностью импульсов 20 нс и частотой следования импульсов 9 кГц.

Лазерное излучение с помощью короткофокусного конденсора направлялось на свежесколотую плоскопараллельную пластинку $TlInS_2$, помещенную в азотный криостат с регулируемой температурой. Точность определения температур составляет 0,5 градуса.

Отделение сигнала, обусловленного поверхностью, от объемного сигнала ВОГ обеспечивалось за счет того, что исследуемый кристалл характеризуется сильным поглощением ($k \cong 10^5$ см⁻¹) на частоте ВОГ, оставаясь практически прозрачным для возбуждающей линии излучения. Излучение ВОГ ($\lambda = 289,1$ нм), выходящее из тонкого поверхностного слоя кристалла (схема на "просвет"), после светофильтра УВС-1 и кварцевого конденсора попадало в щель монохроматора МДР-2 и регистрировалось на его выходе с использованием фотоумножителя ФЭУ-71 и системы счета фотонов.

Интенсивность излучения на частоте ВОГ исследовалась в температурном интервале $100 \div 300$ К. Полученная зависимость в области фазовых переходов изображена на рис. 1 (сплошная кривая). Видно,



Р и с. 1. Температурная зависимость сигнала ВОГ I (сплошная кривая) и квадрата спонтанной поляризации P_s^2 /6/ (штриховая кривая) в $TlInS_2$.

что излучение ВОГ возникает ниже $T_1 = 216$ К, т.е. в несоизмерной фазе; интенсивность этого излучения монотонно возрастает до $T_2 = 204$ К, а затем выходит на насыщение.

Необходимым условием излучения кристалла на частоте ВОГ является его ацентричность. Отсутствие ВОГ при температурах выше T_1 указывает на то, что кристалл при этих температурах имеет centrosymmetric structure. Это подтверждает вывод работы /2/ о пространственной группе симметрии C_{2h}^6 выше T_1 . В несоизмерной фазе кристалл можно представить как centrosymmetric фазу с крупномасштабными нецентросимметричными неоднородностями. Поэтому в кристалле возникает сигнал ВОГ, но он является относительно слабым (рис. 1). По мере перехода несоизмерной фазы в соизмерную степень неоднородности увеличивается, а кристалл приобретает при температуре T_2 "чистую" нецентросимметричную структуру, которой, согласно принципу Кюри и работе /2/, могут соответствовать пространственные группы симметрии C_2^2 или C_s^4 .

Структурные изменения вблизи фазовых переходов описываются параметром порядка, квадрату которого, как правило, пропорциональна интенсивность ВОГ. Параметром порядка для сегнетоэлектрических переходов в большинстве случаев служит спонтанная поляризация P_s . Для сравнения с полученной температурной зависимостью ВОГ на этом же рисунке приведена соответствующая зависимость квадрата спонтанной поляризации (штриховая кривая), полученная в работе /6/. Как видно из рисунка, спонтанная поляризация возникает только в нецентросимметричной сегнетофазе, в то время как излучение на частоте ВОГ — в несоизмерной фазе вблизи температуры T_1 . Этому факту можно дать следующее объяснение. В наших экспериментах сигнал ВОГ возникает лишь в тонком поверхностном слое образца вследствие сильного поглощения излучения на частоте ВОГ в его объеме. Вблизи поверхности кристалла температура сегнетоэлектрического фазового перехода может повышаться по сравнению с внутренней областью образца. В частности, как показано методом электронной дифракции, в случае кристалла титаната бария наблюдается повышение этой температуры со 120 до 140° С /7/. В соответствии с этим полученная температурная зависимость сигнала ВОГ может свидетельствовать о смещении точки сегнетоэлектрического фазового перехода вблизи поверхности в $TlInS_2$ в область более высоких температур. Для выяснения этого предположения представляется целесообразным проведение анализа

температурной зависимости ВОГ в области прозрачности кристалла на частоте ВОГ с целью сопоставления соответствующих зависимостей, полученных для внутренней области образца и его поверхностного слоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Isaacs T. J., Hopkins P. H. J. Cryst. Growth, 29, 121 (1975).
2. Аллахвердиев К. Р. и др. В кн. "Физические свойства сложных полупроводников". Изд. "Элм", Баку, 1982, с. 55.
3. Аллахвердиев К. Р. и др. "Известия АН Азерб. ССР", сер. физ.-тех.-мат. наук, № 1, 21 (1978).
4. Волков А. А. и др. ФТТ, 12, 3583 (1983).
5. Вахрушев С. Б. и др. Письма в ЖЭТФ, 39, 245 (1984).
6. Алиев Р. А. и др. ФТТ, 26, 1271, (1984).
7. Aberdam D., Gaubert C. Surface Sci., 27, 571 (1971).

Поступила в редакцию 29 января 1986 г.