

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«МИРЭА – Российский технологический университет»**

На правах рукописи

**БИЛЫК ВЛАДИСЛАВ РОМАНОВИЧ**

**ДИНАМИКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ТЕРАГЕРЦОВОЙ ЧАСТОТЫ В ТОНКОЙ ПЛЕНКЕ  
ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ И КРИСТАЛЛЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ**

Специальность: 01.04.07 - Физика конденсированного состояния

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
профессор, доктор  
физико-математических наук  
Е.Д. Мишина

Москва 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений: .....	5
Введение .....	6
ГЛАВА 1. ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ) .....	15
1.1. Физическая природа сегнетоэлектричества .....	15
1.2. Сегнетоэлектричество в рамках теории Ландау .....	18
1.3. Концепция мягкой моды в описании сегнетоэлектрического фазового перехода .....	21
1.4. Сверхбыстрая динамика параметра порядка в сегнетоэлектриках.....	24
1.5. Теоретические подходы в описании динамики сегнетоэлектрической поляризации .....	30
1.6. Структура и сегнетоэлектрические свойства гетероэпитаксиальных пленок титаната бария стронция .....	34
1.6.1. Влияние кристаллографической ориентации подложки на свойства пленок BST .....	36
1.6.2. Влияние толщины пленки BST на параметры элементарной ячейки .....	38
1.7. Сегнетоэлектрические свойства SrTiO <sub>3</sub> .....	40
1.8. Феноменологическое описание возникновения нелинейной поляризации и генерации поля на частоте второй оптической гармоники ....	42
1.9. Выводы по первой главе.....	43
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ДИНАМИКИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ.....	45
2.1. Генерация широкополосного терагерцового излучения.....	45

2.2. Исследование структурных изменений сегнетоэлектрического кристалла методом генерации второй оптической гармоники .....	48
2.3. Нелинейно-оптическая сканирующая конфокальная микроскопия...	50
2.4. Экспериментальные методики возбуждения-зондирования с временным разрешением .....	52
2.4.1. Метод терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования. ....	54
2.4.2. Методика терагерцовой спектроскопии с временным разрешением (электрооптического стробирования) .....	58
2.5. Выводы по второй главе .....	60
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ДИНАМИКИ В ПЛЕНКЕ ТИТАНАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ .....	61
3.1. Описание образца тонкой пленки $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ (BST) .....	61
3.2. Нелинейно-оптическая микроскопия исследуемых пленок BST .....	63
3.3. Динамика сегнетоэлектрической поляризации пленок титаната бария стронция в поле терагерцового импульса .....	65
3.4. Экспериментальные исследования динамики нелинейно-оптического отклика при различных условиях возбуждения в тонкой пленке BST .....	71
3.4.1. Зависимости параметров сигнала оптической второй гармоники от величины напряженности электрического поля ТГц импульса .....	71
3.4.2. Температурная зависимость интенсивности ВГ в пленке BST..	77
3.5. Моделирование динамики сегнетоэлектрической поляризации в пленке BST .....	80
3.6. Выводы по третьей главе .....	96

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОГО ОТКЛИКА ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ СРЕД .....	98
4.1. Динамика нелинейно-оптического отклика в структуре BST/MgO в диапазоне до 14 пс.....	98
4.2. Детектирование фононной моды методом терагерцовой спектроскопии с временным разрешением.....	101
4.3. Динамические и статические исследования генерация второй оптической гармоники в потенциальном сегнетоэлектрике SrTiO <sub>3</sub> .....	105
4.4. Выводы по четвертой главе .....	109
Заключение .....	111
Список цитируемой литературы.....	115

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ:

STO,  $\text{SrTiO}_3$  – титанат стронция;

BST,  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  – титанат бария-стронция;

НО – нелинейно-оптический;

ВГ – вторая гармоника;

ГВГ – генерация второй гармоники;

ТГц – терагерцовый, терагерцовая;

ИК – инфракрасный;

MgO – оксид магния;

ФЭУ – фотоэлектронный умножитель;

ЭМ – электромагнитный.

## **ВВЕДЕНИЕ**

Диссертационная работа посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию воздействия сильных электрических полей терагерцового диапазона частот на изменение состояния поляризации в сегнетоэлектрической тонкой пленке  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и инициирование скрытого полярного состояния в потенциальном сегнетоэлектрике  $\text{SrTiO}_3$ .

### **Актуальность работы**

Способность ферроиков (сегнетоэлектриков, магнетиков, мультиферроиков) переключаться между двумя битовыми состояниями лежит в основе современной технологии хранения данных. Ферроики демонстрируют также (электро-) магнито-оптический эффект с высоким коэффициентом преобразования, что обеспечивает их эффективное использование в качестве модуляторов оптического излучения. Однако при модуляции оптических свойств ферроика с использованием электрического контура или электромагнита, скорость переключения ограничивается, как правило, наносекундами, что соответствует частотам порядка единиц гигагерц. Поиск концептуально нового способа управления состоянием ферроика за существенно меньшее, вплоть до пикосекунд, время является новой проблемой в фундаментальных исследованиях конденсированных сред. К таким новым концепциям относится использование коротких (суб)пикосекундных электромагнитных (ЭМ) импульсов оптического (видимого и ближнего инфракрасного (ИК)), а также терагерцового (ТГц) диапазонов.

Первым было достигнуто переключение магнитного параметра порядка оптическим импульсом: была показана высокая эффективность воздействия оптического импульса на спиновую подсистему, то есть намагниченность, в магнитных металлических структурах и феррит-гранатах [1,2]. В сегнетоэлектриках, где параметр порядка связан с ионной подсистемой, воздействие оптического импульса на него является гораздо более

опосредованным, чем в магнетике на спин электрона. Большой эффективности можно ожидать при прямом воздействии на ионы короткого импульса электрического поля. Экспериментальная возможность такого воздействия появилась только после создания мощных источников электромагнитного поля, генерирующих импульс, близкий к однопериодному, частота которого лежит в диапазоне 1-3 ТГц, а поле может достигать 40 МВ/см [3]. Использование таких источников требует разработки новых методик исследования и новых подходов описания взаимодействия короткого мощного импульса с сегнетоэлектриками и способно обеспечить прорыв в области, связанной с управлением сегнетоэлектрическим параметром порядка.

Для исследования были выбраны сегнетоэлектрические пленки  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ , используемые в настоящее время для создания фазовращателей гигагерцового диапазона, то есть характеризующиеся достаточно быстрым откликом на электрическое поле и являющиеся перспективными в связи с этим для терагерцовых приложений, а также модельный монокристалл потенциального сегнетоэлектрика  $SrTiO_3$  в качестве тестового образца. Теоретические и экспериментальные исследования динамики оптического отклика этих материалов на воздействие мощного терагерцового импульса, позволяющие развить методы диагностики сверхбыстрой модуляции и динамического переключения диэлектрической поляризации, установить их механизмы, а также определить перспективы использования исследуемых эффектов в устройствах нового поколения (в частности полностью оптически-управляемых) ранее не проводились.

**Цель работы** – исследование динамики диэлектрической поляризации сегнетоэлектрика при воздействии мощного однопериодного импульса электрического поля терагерцовой частоты при регистрации нелинейно-оптического отклика.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Экспериментальное исследование воздействия электрического поля однопериодных терагерцовых импульсов на изменение состояния поляризации в сегнетоэлектрической пленке  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ , измеряемое по нелинейно-оптическому отклику.
2. Экспериментальное исследование воздействия электрического поля однопериодных терагерцовых импульсов на нелинейно-оптические характеристики потенциального сегнетоэлектрика  $\text{SrTiO}_3$ .
3. Теоретическое описание временной динамики диэлектрической поляризации и параметров второй оптической гармоники в пленке  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и кристалле  $\text{SrTiO}_3$  во время действия электрического поля терагерцового импульса.
4. Исследование влияния интенсивных терагерцовых импульсов на среду, не обладающую выраженными резонансами в частотной области возбуждающего терагерцового импульса.

### **Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач проводимого исследования, формулировке основных положений и выводов, анализе и интерпретации полученных в ходе исследования результатов.

Автором лично были проведены все экспериментальные и теоретические исследования, в ходе которых:

- была отлажена методика терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования для исследования сегнетоэлектрических материалов с учетом низкой частоты повторения (10 Гц) лазерных импульсов; получены экспериментальные результаты исследования нелинейно-оптического отклика образцов тонкой пленки  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и кристалла  $\text{SrTiO}_3$  под действием субпикосекундных терагерцовых импульсов при различных условиях возбуждения;



- проведен теоретический расчет динамики сегнетоэлектрической поляризации, инициируемой воздействием короткого импульса терагерцового поля в пленке сегнетоэлектрика  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ . Представлено теоретическое описание эффектов, связанных со взаимным распространением интенсивных терагерцовых импульсов и оптических импульсов зондирующего излучения в центросимметричном материале подложки MgO.

Изготовление и исследование кристаллической структуры эпитаксиальной тонкой пленки  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  было проведено профессором В.М. Мухортовым в ЮНЦ РАН.

### **Методы исследования, их достоверность и обоснованность**

Изготовление эпитаксиальной тонкой пленки  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  было проведено методом высокочастотного распыления керамических мишеней при повышенном давлении кислорода. Для исследования структуры были использованы стандартные методы рентгенодифракционного анализа (В.М. Мухортов, ЮНЦ РАН).

Исследования доменной структуры сегнетоэлектрической пленки проводились методом нелинейно-оптической конфокальной сканирующей микроскопии с использованием методики, развитой и сертифицированной в РТУ МИРЭА. При выполнении исследований использовалось оборудование Объединенного центра коллективного пользования РТУ МИРЭА.

Экспериментальное исследование нелинейно-оптического отклика при воздействии сильных электрических полей терагерцовых частот проводилось методом терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования. Экспериментальная установка была разработана и создана при непосредственном участии автора данной работы на базе уникальной научной установки «лазерный тераваттный фемтосекундный комплекс» (руководитель М.Б.Агранат) в Объединенном Институте Высоких температур РАН (ОИВТ РАН). Временной профиль напряженности электрического поля терагерцовых

импульсов измерялся при помощи метода терагерцовой спектроскопии с временным разрешением.

Для расчета динамики сегнетоэлектрической поляризации в пленке  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  использовался теоретический подход, основанный на решении уравнения Ландау-Халатникова.

Обоснованность методов, используемых для конкретных теоретических и экспериментальных исследований, подтверждается большим количеством российских и зарубежных литературных источников, описывающих применение аналогичных методик для решения близких задач в других материалах.

**Обоснованность и достоверность результатов** обеспечивается за счет использования современного оборудования при проведении экспериментальных исследований, воспроизводимости экспериментальных результатов при многократных измерениях. Теоретические исследования строятся на основе фундаментальных представлений в области физики конденсированного состояния, а полученные результаты вписываются в концепцию данного теоретического исследования и не противоречат результатам, опубликованным в российских и зарубежных литературных источниках.

Полученные в работе результаты были представлены и широко обсуждались на российских и международных конференциях, а также опубликованы в российских и международных рецензируемых журналах, в том числе входящих в базы данных Web of Science и Scopus, имеют позитивный отклик в цитировании.

### **Научная новизна**

В работе впервые представлены результаты экспериментальных исследований воздействия сверхсильных, вплоть до 23 МВ/см, электрических полей однопериодных терагерцовых импульсов на сегнетоэлектрическую пленку  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и монокристалл потенциального сегнетоэлектрика  $\text{SrTiO}_3$ .

Впервые продемонстрирована модуляция сегнетоэлектрической поляризации, измеренная по нелинейно-оптическому отклику, в тонкой пленке  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  и монокристалле  $SrTiO_3$  при воздействии электрического поля высокой напряженности однопериодного терагерцового импульса в диапазоне частот 0,1-3,0 ТГц.

В рамках модели, основанной на решении уравнения Ландау-Халатникова впервые проведено теоретическое исследование динамического переключения состояния поляризации в пленке  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  при воздействии ТГц импульсов пикосекундной длительности с реальными параметрами образца.

Показано возникновение электрооптического эффекта в centrosymmetric объемном материале  $MgO$  в поле интенсивных терагерцовых импульсов, приводящего к повороту плоскости поляризации оптического излучения.

#### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Разработанная методика терагерцового возбуждения/нелинейно-оптического зондирования обеспечивает регистрацию по нелинейно-оптическому отклику модуляции диэлектрической поляризации, индуцированной электрическим полем однопериодного терагерцового импульса, с частотой в диапазоне 0,5-3,0 ТГц.
2. Временные зависимости формы нелинейно-оптического отклика в пленке  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  следуют профилю напряженности электрического поля терагерцового импульса, в то время как для монокристалла потенциального сегнетоэлектрика  $SrTiO_3$  аналогичная зависимость проявляет экспоненциальное затухание.
3. Изменение нелинейно-оптического отклика в сегнетоэлектрической пленке  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$ , обусловленное динамическим изменением поляризации под действием терагерцового импульса, хорошо описывается решением уравнения Ландау-Халатникова при

использовании реальных констант разложения Ландау для этого материала и учете свертки временного профиля поляризации как решения уравнения и временного гауссового профиля оптического зондирующего импульса.

4. В центросимметричном кристалле MgO при приложении электрического поля терагерцового импульса напряженностью 1МВ/см наблюдается электрооптический эффект Керра, характеризуемый удельным углом поворота поляризации порядка 16°/мм.
5. В поле терагерцового импульса в кристалле потенциального сегнетоэлектрика SrTiO<sub>3</sub> генерируется электроиндуцированная вторая гармоника, характеризующаяся относительными значениями компонент тензора нелинейной восприимчивости четвертого ранга в соотношении  $\chi_{xxxx}^{(3)} : \chi_{xyxy}^{(3)} : \chi_{xyyx}^{(3)} = 0:1:1,65$ ; величина эффекта сравнима с аналогичной в сегнетоэлектрической пленке BST, что указывает на инициирование полярного состояния.

### **Апробация работы**

Результаты работы были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: SPM-2019-RCWDFM, Ekaterinburg, August 25-28, 2019; XXXIV Международная конференция по взаимодействию мощных потоков энергии с веществом (IEFM-2019), 2019, Россия, Эльбрус, Кабардино-Балкария; Европейская конференция по применению полярных диэлектриков (ESAPD-2018), 2018, Россия, Москва; Российско-Швейцарский семинар «Материалы электронной техники в сверхсильном сверхкоротком электромагнитном поле», 2018, Россия, Москва; Международная конференция по физике материалов и физике конденсированного состояния (MSCMP-2018), 2018, Республика Молдова, Кишинев; XXI Всероссийская конференция по

физике сегнетоэлектриков (ВКС- XXI), 2017, Россия, Москва; III-я Научно-техническая конференция РТУ МИРЭА, 2018, Россия, Москва;

### **Практическая значимость**

Практическая значимость диссертационной работы состоит в развитии перспективного метода управления поляризацией в сегнетоэлектрических материалах с помощью электрического поля мощного терагерцового импульса. Важно отметить, что понимание процессов взаимодействия и распространения ТГц излучения в материалах открывает возможности для дальнейшего развития нового направления физики - ТГц фотоники, результаты которой, в частности, могут быть использованы для создания компактных лазеров, усилителей и модуляторов, работающих в ТГц диапазоне частот.

### **Внедрение результатов работ и рекомендации по их использованию**

Результаты работы были использованы при выполнении работ по проектам Министерства высшего образования и науки РФ, в том числе в рамках государственного задания вузу за 2016-2019 гг, постановления Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 220 (соглашение №14.Z50.31.0034), а также проекта Российского научного фонда «Сверхбыстрое переключение параметра порядка в ферроиках мощными пикосекундными импульсами ТГц излучения» №16-12-10520.

### **Публикации**

Основные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях в рецензируемых отечественных и международных научных журналах из перечня рекомендованных ВАК. Получено одно свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

### **Структура работы**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, который включает 160 наименований. Общий объём диссертации составляет 132 страницы и содержит 44 рисунка и 1 таблицу.

Первая глава является обзорной и содержит основные фундаментальные положения и подходы современной теории сегнетоэлектричества, наиболее близко относящиеся к разрабатываемой теме, а также сведения об исследуемых сегнетоэлектрических материалах. Представлен обзор последних достижений в области экспериментального и теоретического сверхбыстрого управления динамикой сегнетоэлектрического параметра порядка.

Вторая глава описывает экспериментальные методы исследования, в том числе спектроскопические методики с временным разрешением. Представлен формализм генерации терагерцового излучения методом оптического выпрямления, генерации излучения на частоте второй оптической гармоники. Приведено обоснование целесообразности использования данных методик в рамках диссертационной работы.

Третья глава посвящена экспериментальному и теоретическому исследованию динамики сегнетоэлектрической поляризации в пленке  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  при воздействии терагерцового импульса, обладающего электрическим полем высокой напряженности во временном диапазоне до 2 пс.

Четвертая глава посвящена экспериментальному наблюдению и теоретическому описанию наблюдаемой динамики нелинейно-оптического отклика в структуре  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ , инициированной воздействием поля ТГц импульса, во временном диапазоне до 12 пс. Также в главе приводятся экспериментальные динамические и статические исследования генерации второй гармоники в  $\text{SrTiO}_3$ , связанной с проявлением полярного состояния под действием поля терагерцового импульса.

В заключении сформулированы результаты и выводы диссертационной работы.

### 1.1. Физическая природа сегнетоэлектричества

Сегнетоэлектрические свойства диэлектрика обусловлены наличием электрического дипольного момента, то есть наличием вектора спонтанной поляризации  $\vec{P}$ . Такое полярное состояние может существовать в сегнетоэлектрике при температуре ниже температуры фазового перехода (температуры Кюри  $T_c$ ). В этом состоянии центры масс положительных ионов элементарной ячейки сегнетоэлектрика не совпадают с центром масс отрицательных ионов, создавая систему, которая проявляет два различных ненулевых состояния спонтанной поляризации и способна переключаться из одного состояния поляризации в другое при приложении внешнего электрического поля [4] (Рисунок 1).

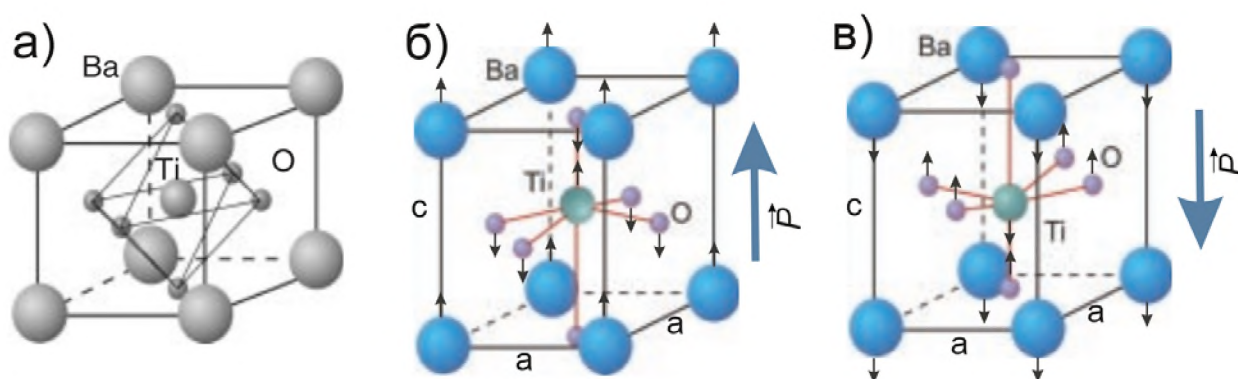


Рисунок 1. а) элементарная ячейка кубической (параэлектрической) структуры перовскита на примере титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ), б,в) элементарные ячейки тетрагональной (сегнетоэлектрической) структуры перовскита с различным направлением вектора спонтанной поляризации [4].

Сегнетоэлектрическое состояние можно получить путем небольшого структурного искажения кристаллической структуры centrosymmetric состояния, которое нарушает инверсионную симметрию [5,6]. Так, например,

в кристалле эталонного потенциального сегнетоэлектрика  $\text{SrTiO}_3$  (STO) замещение некоторой доли ионов стронция ионами бария переводит этот кристалл в сегнетоэлектрическое состояние. При этом титанат бария  $\text{BaTiO}_3$ , а также твердые растворы  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  (BST) являются прототипичными примерами наиболее технологически значимых функциональных материалов [7]. Эти материалы принадлежат к семейству перовскитоподобных ( $\text{ABO}_3$ ) минеральных структур, в которых атомы А и В являются металлами с общей суммарной валентностью +6 [8]. Структура перовскита в параэлектрическом и сегнетоэлектрическом состояниях схематически изображена на рисунке 1. В высокотемпературной фазе, показанной на рисунке 1а, система является параэлектрической и образует простую кубическую структуру с 5 атомами в элементарной ячейке. С понижением температуры происходит структурный фазовый переход: элементарная ячейка становится тетрагональной с центральным атомом, имеющим два возможных равновесных положения, показанных на рисунках 1б и 1в. При этом происходит удлинение элементарной ячейки вдоль оси *c* монокристалла, в то время как кислородный октаэдр искажается, а катионы В перемещаются из своих centrosymmetricheskikh положений в кислородном октаэдре в новые неcentrosymmetricheskikh положения. Эти структурные преобразования вызывают появление постоянного электрического дипольного момента, который и определяет величину спонтанной электрической поляризации.

Так, для кристалла  $\text{BaTiO}_3$ , находящегося в сегнетоэлектрической фазе при комнатной температуре, удлинение параметра элементарной ячейки *c*, вдоль которого направлена спонтанная поляризация, приводит к изменению тетрагональности, т.е. изменению отношения параметров *c/a*, и объема элементарной ячейки, которые составляют 1,01 и 64,00 Å<sup>3</sup>, соответственно [9]. Для сравнения, в кристалле  $\text{SrTiO}_3$  *c/a* = 1,00, объем ячейки равен 59,55 Å<sup>3</sup> при комнатной температуре [10]. Смещение атома титана относительно атомов бария в элементарной ячейке  $\text{BaTiO}_3$ , соответствующее устойчивому



положению равновесия в сегнетоэлектрической фазе, составляет величину порядка 8 пм [9].

Наличие в сегнетоэлектрике поляризации, направленной строго в одном направлении, является энергетически невыгодным вследствие появления связанных зарядов на поверхности образца, что приводит к дополнительному увеличению энергии [11]. Компенсация такого увеличения происходит за счет образования доменной структуры в сегнетоэлектрике.

В зависимости от фазы рассматриваемого сегнетоэлектрика домены могут образовывать множество различных конфигураций. Так, доменную структуру можно охарактеризовать углами между направлением векторов поляризации в соседних доменах, которые могут составлять  $71^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $109^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $180^\circ$  [12–14] в зависимости от химического состава, типа элементарной ячейки. Например, сегнетоэлектрик, имеющий тетрагональную элементарную ячейку (поляризация вдоль кристаллографических направлений  $[001]$ ), в большинстве случаев будет образовывать 180-градусную доменную структуру.

Наличие спонтанного дипольного момента единицы объема сегнетоэлектрика обуславливает появление сегнетоэлектрической петли гистерезиса (рисунок 2), что проявляется в нелинейной зависимости поляризации от прикладываемого электрического поля.

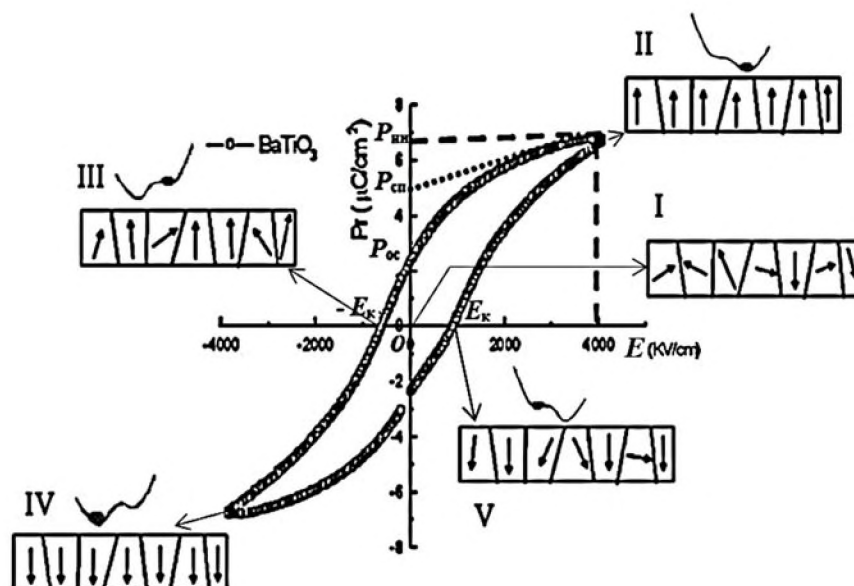


Рисунок 2. Нелинейная зависимость величины и знака спонтанной поляризации от приложенного электрического поля в форме петли гистерезиса для титаната бария [15]. На вставках: схематическое изображение потенциальной ямы и соответствующих доменных конфигураций.

Направление смещения ионов может быть инвертировано, если материал помещен во внешнее электрическое поле, превышающее коэрцитивное поле  $E_k$ , направление которого противоположно направлению вектора спонтанной поляризации.

## 1.2. Сегнетоэлектричество в рамках теории Ландау

Согласно теории Ландау-Гинзбурга-Девоншира [16], в рамках обобщенного макроскопического описания, структурные изменения в сегнетоэлектрических кристаллах можно охарактеризовать возникновением параметра порядка, который равен нулю в высокотемпературной параэлектрической фазе и отличен от нуля в низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе [17]. Систему, состоящую из параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз, описывают вблизи фазового перехода функцией плотности свободной энергии  $F$ , где в качестве параметра порядка выбирают

спонтанную поляризацию  $P$ , являющейся суммой остаточной  $\vec{P}_0$ , в отсутствие внешнего электрического поля, и индуцированной (динамической)  $\vec{P}_{инд}$  поляризации [11]. Тогда  $F$  как функция разложения по четным степеням поляризации для одноосного кристалла примет вид.

$$F(\vec{P}, T, \vec{E}) = \frac{\alpha_2}{2} \vec{P}^2 + \frac{\alpha_4}{4} \vec{P}^4 + \frac{\alpha_6}{6} \vec{P}^6 + \frac{\alpha_8}{8} \vec{P}^8 - \vec{E} \vec{P} \quad (1)$$

где  $\alpha_2$ ,  $\alpha_4$ ,  $\alpha_6$  и  $\alpha_8$  – коэффициенты разложения, которые в общем случае могут зависеть от температуры,  $\vec{E}$  – напряженность внешнего электрического поля. По причинам инверсионной инвариантности нечетные члены степени не включены в выражение (1).

В узком интервале температур вблизи температуры фазового перехода анализ можно упростить, оценив только первые члены в разложении свободной энергии, в предположении, что поляризация мала. В теории Ландау-Девоншира обычно предполагается, что коэффициент  $\alpha_2$  изменяется линейно с изменением температуры:

$$\alpha_2 = \alpha_0(T - T_c), \quad (2)$$

где параметр  $\alpha_0$  является положительной константой, в то время как остальные коэффициенты в разложении (1) от температуры не зависят. Коэффициенты  $\alpha_6$  и  $\alpha_8$  также являются положительными. Знак коэффициента  $\alpha_4$  определяет форму потенциала свободной энергии и приводит к качественно различному поведению системы, а именно, скачкообразному или непрерывному изменению поляризации при фазовом переходе.

Поляризация в электрическом поле  $\vec{E}$  имеет место при выполнении условия:

$$\frac{\partial F(\vec{P}, T, \vec{E})}{\partial \vec{P}} = 0, \quad (3)$$

а выражение, описывающее состояние поляризации  $\vec{P}$  в условиях статического электрического поля, запишется в виде:

$$\vec{E} = \alpha_2 \vec{P} + \alpha_4 \vec{P}^3 + \alpha_6 \vec{P}^5 + \alpha_8 \vec{P}^7 \quad (4)$$

Рассмотрим плотность свободной энергии в сегнетоэлектрике в отсутствие внешнего электрического поля. При отрицательном коэффициенте  $\alpha_4$  сегнетоэлектрик претерпевает фазовый переход первого рода при переходе через критическую температуру  $T_c$ . В этом случае переход характеризуется резким скачком поляризации при температуре  $T_c > T_0$ , где  $T_0$  – температура Кюри-Вейсса [11] (Рисунок 3а), выше которой появляется неполярный ( $\vec{P} = 0$ ) локальный минимум энергии. К примеру для кристалла титаната бария разница между этими температурами составляет  $\sim 12^\circ\text{C}$  [19].

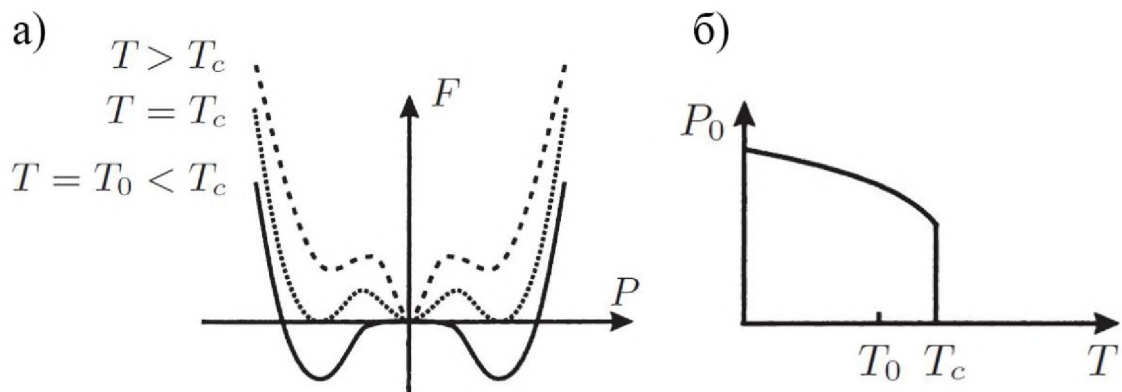


Рисунок 3. а) Функция плотности свободной энергии в случае фазового перехода первого рода ( $\alpha_4 < 0$ ) в зависимости от температуры, б) зависимость величины спонтанной поляризации от температуры [20].

При положительном значении коэффициента  $\alpha_4$  вклад членов в разложении более высоких по степени поляризации порядков не принесет существенных изменений в функцию свободной энергии, и ими можно пренебречь. В таком случае выше  $T_c$  сегнетоэлектрик претерпевает фазовый переход второго рода, для которого характерно равенство температур  $T_0 = T_c$ .

Ниже  $T_c$  форма потенциальной ямы будет иметь два минимума, выше  $T_c$  – один минимум при отсутствии спонтанной поляризации (рисунок 4а). В таком случае поляризация изменяется от некоторого конечного значения  $\vec{P}$  при  $T < T_c$  до  $\vec{P} = 0$  выше  $T_c$  как непрерывная функция температуры.

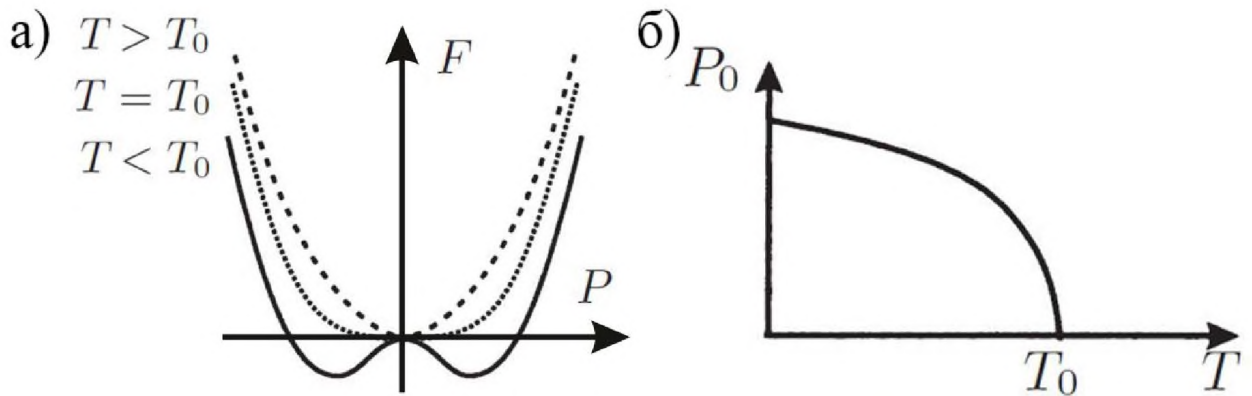


Рисунок 4. а) Функция плотности свободной энергии в случае фазового перехода второго рода ( $\alpha_4 > 0$ ) в зависимости от температуры, б) зависимость величины спонтанной поляризации от температуры [20].

### 1.3. Концепция мягкой моды в описании сегнетоэлектрического фазового перехода

Динамика кристаллической решетки при описании структурного фазового перехода определяется многими макроскопическими свойствами, такими как удельная теплоемкость [21], диэлектрические константы [5] и др. Внешнее воздействие (тепловое, электромагнитное) приводит к возникновению колебаний атомов в кристаллической решетке. Коллективные колебания решетки, при которых все атомы движутся с одинаковой частотой и фазой, называются нормальными модами колебаний или фононами. Рассматривают поперечное и продольное движения атомов относительно распространяющейся волны колебаний, соответственно моды колебаний

подразделяют на поперечные (акустическая ( $TA$ ) и оптическая ( $TO$ )) и продольные (акустическая ( $LA$ ) и оптическая ( $LO$ )) моды, где акустические колебания характеризуются смещением атомов разного сорта в одном направлении с периодически изменяющейся амплитудой, а оптические колебания – смещением атомов разного сорта в противоположных направлениях с амплитудами, обратно пропорциональными массам атомов. Кокрен и др. [22–24] рассмотрели неустойчивость сегнетоэлектрического состояния в рамках динамики кристаллической решетки, выбрав в качестве основной переменной одну из колебательных мод. Для этого было введено понятие «мягкой» колебательной моды – наиболее низкочастотной поперечной оптической моды. Благодаря такому подходу стало возможно связать феноменологическое описание Ландау-Гинзбурга-Девоншира с атомистическим описанием посредством учета элементарных возбуждений колебаний кристаллической решетки.

При приближении к  $T_c$  со стороны низких температур происходит уменьшение частоты с последующим исчезновением мягкой моды, вызванное уравниванием двух противоположных сил: ковалентного отталкивания на малых расстояниях и дальнедействующих кулоновских сил, удерживающих дальний порядок. Однако на особенности поведения мягкой моды могут оказывать влияние различные параметры, такие как изменение стехиометрического состава, приложение механического воздействия или приложение внешних электрических полей к материалу [25,26].

Теория мягких мод оказалась успешной для описания сегнетоэлектриков, имеющих фазовый переход типа «смещение», и в особенности относящихся к кристаллам со структурой перовскита [27]. При фазовых переходах типа «смещение» выше температуры фазового перехода поляризация должна исчезать однородно по всему объему. Для переходов типа «порядок-беспорядок» проявляется значительное смягчение поперечных оптических фононных мод, при которых частота уменьшается настолько, чтобы обеспечить тепловое изменение положения атома между двумя

минимумами потенциальной ямы [11]. При этом локальные искажения в каждой элементарной ячейке будут ориентированы произвольным образом, а суммарная поляризация рассматриваемого объема при этом будет отсутствовать. В действительности сегнетоэлектрические материалы редко проявляют только один тип фазового перехода и зачастую содержат оба типа переходов.

В перовскитах именно размягчение поперечной оптической моды вызывает сегнетоэлектрическую неустойчивость. Смещения, связанные с колебанием мягкой фононной моды, рассматривают как параметр порядка перехода, так как они непосредственно связаны со спонтанной поляризацией. Частота мягкой фононной моды  $\omega_{TO}$ , согласно закону Кокрена [24], характеризуется корневой температурной зависимостью и выше температуры фазового перехода определяется соотношением:

$$\omega_{TO} \approx \sqrt{T - T_0}. \quad (5)$$

Согласно соотношению Лиддена-Сакса-Теллера [28], которое связывает макроскопические диэлектрические постоянные с микроскопическими частотами оптических фононов:

$$\frac{\omega_{TO}^2}{\omega_{LO}^2} = \frac{\varepsilon(\infty)}{\varepsilon(0)}, \quad (6)$$

где  $\varepsilon(0)$  и  $\varepsilon(\infty)$  – статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости, соответственно, а  $\omega_{LO}$  – частота продольной оптической моды, не претерпевающая значительных изменений при изменении температуры.

Уравнения (5) и (6) приводят к выражению для статической диэлектрической проницаемости, зависящей от температуры по закону Кюри-Вейсса [29]:

$$\varepsilon(0) = \frac{C}{T - T_0} \quad (7)$$

где  $C$  – константа Кюри.

Для сегнетоэлектрических материалов со структурой перовскита характерные частоты мягких мод лежат в терагерцовом диапазоне [30–32] и связаны с комплексной диэлектрической проницаемостью.

#### **1.4. Сверхбыстрая динамика параметра порядка в сегнетоэлектриках**

Согласно уравнению (1) состояние сегнетоэлектрической поляризации зависит от внешних факторов: температуры, электрического поля и, в более общем случае, механических напряжений [11]. При управлении спонтанной поляризацией удобней использовать электрическое поле в качестве изменяющегося внешнего параметра. Так, на протяжении уже порядка 70 лет, с момента открытия сегнетоэлектрических свойств диэлектриков, переключение состояния поляризации производится путем приложения квазистатических электрических полей к контактным электродам сегнетоэлектрического конденсатора.

В настоящее время остаются в значительной степени малоизученными динамические процессы, связанные с управлением поляризацией при помощи электрического поля на временной шкале менее 100 пс. Однако именно они принципиально определяют быстродействие устройств на основе сегнетоэлектрических материалов.

Более того, многие годы считалось, что переключение поляризации вообще невозможно на временах порядка пикосекунд. Проблема заключается в том, что, согласно существующей модели Колмогорова-Аврами-Ишибаши [33,34], время макроскопического переключения поляризации в сегнетоэлектриках зависит от скорости зарождения и движения доменных границ. Эти параметры зависят от многих факторов: величины спонтанной поляризации [35], объемной и поверхностной проводимости [36], диэлектрической проницаемости [35]. Вариация этих факторов позволяет



контролировать сегнетоэлектрическую доменную структуру, скорость переключения поляризации и ее поведение в электрическом поле [37].

Помимо собственных характеристик сегнетоэлектрика, время переключения зависит от параметров внешней электрической цепи. времени воздействия локального электрического поля [38] или передним фронтом переключающего импульса [36,38], которые зависят от характеристик источника электрического поля, а также от постоянной времени внешней электрической цепи [39].

Практически все техники управления сегнетоэлектрическим параметром порядка, основанные на электрическом контакте, ограничены частотой несколько гигагерц и не позволяют достичь суб-100-пикосекундного временного разрешения. Однако, несмотря на перечисленные ограничения, некоторые научные группы экспериментально демонстрировали возможность максимально быстрого переключения состояния поляризации в сегнетоэлектриках, при приложении электрического поля к структуре сегнетоэлектрик/электрод.

Так, в пленке титаната бария стронция  $Ba_{0,7}Sr_{0,3}TiO_3$  толщиной 70 нм было показано переключение поляризации за время, не превышающее времени нарастания фронта импульса электрического поля и составляющее 5 нс [40].

В другом материале – в тонких пленках  $PbZr_{0,53}Ti_{0,47}O_3$  и  $PbTiO_3$  легированных La было показано, что при воздействии импульса электрического поля длительностью 200 нс и фронтом нарастания 1,8 нс время переключения состояния поляризации в этих пленках составляло 1,8 нс и было обусловлено инструментальными ограничениями применяемой методики [41].

Наиболее быстрое переключение параметра порядка на сегодняшний день в схеме с электрическим контуром удалось достичь в пленке  $PbZrTiO_3$  при использовании генератора электрических импульсов на основе фотопроводящего переключателя при его облучении фемтосекундными

лазерными импульсами. Нарастание фронта импульсов электрического поля, сформированного таким переключателем, составляло порядка 100 пс, а переключение сегнетоэлектрической поляризации при воздействии таких импульсов не превышало 220 пс [39]. Необходимо отметить, что вопрос о том, является ли полученное время предельным характерным временем для исследуемого материала или на него оказали влияние параметры электрического контура, остался открытым.

Преодоление временного барьера скорости управления параметром порядка требует поиска принципиально новых методов. С развитием технологий генерации ультракоротких импульсов видимого, инфракрасного и терагерцового диапазонов появились новые уникальные методы когерентного управления фазами и свойствами твердых тел [42].

Прежде всего было показано, что воздействие оптических фемтосекундных лазерных импульсов на магнитоупорядоченные среды приводит к переключению магнитного параметра порядка (намагниченности) на временах порядка действия импульса в поглощающих [43] и прозрачном [2] материалах.

В то же время сверхбыстрое переключение сегнетоэлектрического параметра порядка путем воздействия лазерных импульсов оптического диапазона частот до сих пор не наблюдалось. Однако было показано, что воздействие оптических импульсов на сегнетоэлектрические материалы позволяет возбуждать колебания мягкой фононной моды [44,45]. Поскольку ионное и молекулярное колебания в твердых телах обычно происходит на пикосекундном временном масштабе, интенсивные фемтосекундные лазерные импульсы были использованы для импульсного лазерного стимулирования атомных смещений больших амплитуд [46].

За счет фотовозбуждения носителей заряда в зону проводимости либо возбуждения примесных уровней можно управлять свойствами сегнетоэлектриков. Такие подходы использовались для упрощения

переключения поляризации, управления нуклеацией доменов и инициирования самоорганизующихся доменных конфигураций [47–50].

Показано, что структурная динамика в тонких пленках  $\text{PbTiO}_3$ , находящихся в сегнетоэлектрической фазе, связана с искажением элементарной ячейки вдоль оси  $c$  при фотовозбуждении короткими лазерными импульсами [51]. Временной отклик постоянной решетки вдоль этого направления был получен путем измерения угла рассеяния рентгеновского излучения с временным разрешением вне плоскости дифракционного пика. Быстрое сжатие пленки в течение первых 5 пс сопровождается долгоживущим расширением решетки. Такое расширение обусловлено динамическим экранированием заряда деполяризующего поля, которое в тонкопленочных сегнетоэлектриках действует в направлении, противоположном направлению спонтанной поляризации [52]. Однако в результате такого воздействия фемтосекундных лазерных импульсов модуляция поляризации оказывалась небольшой.

Колебания большой амплитуды обычно инициируются путем возбуждения электронных состояний [53] или импульсно-стимулированных процессов комбинационного рассеяния [54], по аналогии с когерентным возбуждением магнонов в магнитных материалах путем импульсного комбинационного рассеяния [55].

С развитием методик генерации интенсивных электромагнитных импульсов терагерцового диапазона частот с напряженностями электрического поля в импульсе порядка нескольких МВ/см, стала реализуема возможность резонансного воздействия на колебательные моды в сегнетоэлектриках, в том числе и полярные.

Так, при использовании в качестве возбуждающего воздействия импульсов на частоте 17,5 ТГц, была показана возможность полностью оптического переключения состояния поляризации в кристалле ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  [56]. Возбуждение полярного колебания в материале происходило за счет сильной ангармонической связи мягкой моды с высокочастотным

колебанием, резонансно возбуждаемым импульсами на частоте 17,5 ТГц. Измерение динамики, проведенное при помощи метода фазочувствительного нелинейно-оптического отклика, показало изменение направления вектора сегнетоэлектрической поляризации. Однако такое состояние оказалось не долгоживущим, а время нахождения в состоянии с противоположной поляризацией составляло 200 фс.

Продемонстрировано [57] воздействие терагерцового импульса на пленку прототипичного сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$ , приводящее к модуляции сегнетоэлектрической поляризации. Приложение электрического поля ТГц импульса напряженностью 1 МВ/см перпендикулярно направлению вектора сегнетоэлектрической поляризации вызывает смещение атомов титана в направлении приложенного поля и появление компоненты поляризации в данном направлении. Согласно данным, полученным путем Брегговского рассеяния рентгеновских лучей с фемтосекундным временным разрешением, средняя величина смещения атомов титана составила 0,03 Å за время  $\sim 10$  пс.

В работе [58] исследовался структурный отклик монокристалла  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  в сегнетоэлектрической фазе при резонансном возбуждении мягкой моды электромагнитным импульсом терагерцового диапазона частот при использовании методики ТГц возбуждения – рентгеновского зондирования. Воздействие терагерцовых импульсов с пиковым значением электрического поля величиной 120 кВ/см приводило к когерентным колебаниям атомов кристаллической решетки. Смещение атомов соответствовало возбуждению динамики мягкой моды, что подтверждалось изменением интенсивности соответствующих пиков Брегговского рассеяния. Амплитуда этих смещений соответствовала относительному изменению 8% спонтанной сегнетоэлектрической поляризации. Согласно численному моделированию динамики индуцированного смещения атомов, проведенному в работе [58], величина напряженности электрического поля терагерцового импульса, приводящая к перманентному переключению состояния

сегнетоэлектрической поляризации в данном материале, должна составлять в кристалле  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  1 МВ/см.

В работе [59] продемонстрировано ангармоническое поведение мягкой моды при воздействии интенсивных терагерцовых импульсов в тонкой пленке  $\text{SrTiO}_3$ . По мере увеличения напряженности электрического поля терагерцового импульса пик поглощения мягкой моды смешался в более высокочастотную область с одновременным уменьшением спектральной ширины. При использовании классической модели ангармонического осциллятора в этой работе проведена оценка величины феноменологических констант, в частности константы при слагаемом ангармонизма третьей степени, а также константы затухания. Также авторы данной работы отмечают, что индуцированное смещение сравнимо со смещением, приводящим к сегнетоэлектрическому фазовому переходу, а сужение спектра указывает на то, что индуцированное смещение атомов превышает смещение, вызванное какими-либо неоднородностями в пленке.

В кристалле  $\text{SrTiO}_3$  при возбуждении интенсивным электрическим полем терагерцового импульса был продемонстрирован индуцированный сверхбыстрый фазовый переход в скрытую сегнетоэлектрическую фазу [60]. Индуцированное понижение симметрии кристалла приводит к существенным изменениям фононных спектров и, по оценкам, происходит при превышении напряженности электрического поля в 200 кВ/см.

Приведенные данные показывают, что характерное время отклика материалов на внешнее воздействие может составлять единицы пикосекунд. Как было показано в классическом сегнетоэлектрике  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,4}\text{Ti}_{0,6})\text{O}_3$ , время нуклеации доменов при напряженности электрического поля 200 кВ/см составляло 0,47 пс [61], что вплотную приближает нас к фундаментальному пределу скорости переключения сегнетоэлектрической поляризации, определяемому частотой оптических фононов с периодом колебаний  $\sim 10^{-13}$  с [62,63]. Важным показателем эффективности воздействия интенсивных ТГц полей со сравнимой и превосходящей по величине напряженности

электрического поля в импульсе является то, что смещение атомов [57] может достигать величин, соответствующих устойчивому переключению состояния поляризации [9]. В то же время, оценки величины напряженности поля даже при рассмотрении одинаковых частотных диапазонов электромагнитных импульсов, существенно различаются.

### **1.5. Теоретические подходы в описании динамики сегнетоэлектрической поляризации**

Достижения в области генерации сверхкоротких интенсивных электромагнитных импульсов подняли актуальный вопрос о взаимодействии таких импульсов с веществом. Понимание отклика различных материалов на воздействие сильных электромагнитных полей, приводящих, в частности, к различным нелинейным эффектам среде, является важным вопросом в теории твердого тела. Одним из направлений теоретических исследований стал анализ распространения и взаимодействия интенсивных ЭМ импульсов со средами, содержащими параметр порядка.

Обобщение феноменологической теории Ландау, используемой при описании фазового перехода в сегнетоэлектриках, на нестационарный случай приводит к динамическому уравнению для поляризации – уравнению Ландау-Халатникова. Данное уравнение широко применяется при исследовании поведения сегнетоэлектрического гистерезиса [64–67], используется при исследовании динамики переключения поляризации в объемных кристаллах [68,69], наноразмерных полярных областях [70] и тонких пленках [67], расчете нелинейно-оптических коэффициентов [71,72].

Учет взаимодействия ЭМ импульсов с веществом требует использования инструмента теорий электродинамики – уравнений Максвелла. Дополнение их материальными уравнениями позволяет определить поляризацию и токи в среде [73–75].

Рассмотрение динамического отклика в нелинейных средах при воздействии ЭМ импульсов можно провести при помощи уравнения Дуффинга – уравнения ангармонического осциллятора. Система уравнений, полученная путем записи волнового уравнения для распространяющейся в среде волны и уравнения осциллятора Дуффинга для этой среды, образует приведенные уравнения Максвелла-Дуффинга. С их помощи были описаны случаи взаимодействия ЭМ импульсов со средами, характеризующимися нелинейностями второго, третьего, пятого порядков [76–80].

Необходимо отметить, что формально уравнение Дуффинга может быть сведено к уравнению Ландау-Халатникова путем перенормировки коэффициентов. Рассмотрение применимости теории Ландау к быстропротекающим процессам выходит за рамки данной работы. В связи с этим в дальнейшем теоретическое рассмотрение будет основываться на уравнении Дуффинга, которое является уравнением движения ионов, и в котором не накладываются никакие ограничения на скорости изменения координат ионов.

В работе [81] путем численного решения уравнения Максвелла-Дуффинга, были рассмотрены различные случаи воздействия импульсов электрического поля на состояние поляризации в сегнетоэлектрической пленке. Рассмотренная в работе модель демонстрирует эволюцию нелинейного осциллятора Дуффинга, учитывающего затухание системы и воздействие внешней силы. Согласно теории линейного рассеяния показано, что импульсы низкой амплитуды могут полностью отражаться средой, а импульсы большой амплитуды могут переключать сегнетоэлектрик. Продемонстрировано различие длительности импульсов внешнего электрического поля на эволюцию состояния сегнетоэлектрической поляризации.

Для начала был рассмотрен случай воздействия короткого импульса с Гауссовой формой напряженности электрического поля, выводящий систему из положения равновесия и приводящий к свободным колебаниям

поляризации. Воздействие короткого электрического импульса на среду, находящуюся в параэлектрическом состоянии, приводит к гармоническим колебаниям состояния поляризации в потенциальной яме вблизи положения равновесия с последующей релаксацией к этому положению.

В сегнетоэлектрической фазе среды существуют два состояния ( $P = \pm P_0$ ), в которых поляризация может находиться длительное время в отсутствие внешней силы, и между которыми может происходить переключение, а также одно положение неустойчивого равновесия ( $P = 0$ ). В случае относительно слабой напряженности поля наблюдались колебания поляризации вблизи положения равновесия одного из минимумов потенциальной ямы ( $\pm P_0$ ), как и для параэлектрического состояния. При увеличении напряженности поля выше некоторого порогового значения, инициированный колебательный процесс может привести к двум случаям. В одном случае система из состояния  $+P_0$  перейдет в состояние с противоположным знаком поляризации  $-P_0$  и продолжит колебания в этом состоянии до полного затухания. В другом – колебательная динамика будет настолько сильна, что поляризация, пройдя положение неустойчивого равновесия четное число раз, в результате релаксирует к изначальному положению.

В той же работе [81] рассмотрен случай, при котором возможно запаздывание переключения поляризации. В некоторых случаях время переключения из одного устойчивого положения в другое может увеличиться. Подобная ситуация реализуется, когда величина внешнего поля подобрана таким образом, что падающая волна приводит к возбуждению системы, при котором траектория поляризации в сегнетоэлектрическом потенциале проходит вблизи точки неустойчивого равновесия ( $P=0$ ) и может задерживаться в этом состоянии до момента, пока не перейдет в одно из стабильных положений равновесия.

При воздействии на систему импульса электрического поля прямоугольной формы большой длительности с резкими фронтами нарастания



и затухания, возможно возникновение мгновенного состояния поляризации в сегнетоэлектрике, не соответствующего минимуму энергии в сегнетоэлектрической потенциальной яме. В таком состоянии поляризация может находиться в течение всего времени действия импульса электрического поля. Аналогично случаю воздействия короткого импульса электрического поля рассмотрено два случая: слабого и сильного поля. В обоих случаях поле такого импульса по окончании воздействия запустит колебательный процесс, приводящий к одной из двух ситуаций, описанных выше.

Таким образом на основании уравнения Дуффинга к настоящему времени установлено, что поляризация может быть переключена при преодолении внешним полем некоторой пороговой величины, однако выше этой величины переключение проявляет вероятностный характер и зависит от комбинации длительности и амплитуды поля. В результате, при фиксированной длительности импульса будут наблюдаться области, зависящие от амплитуды электрического поля, в которых происходит переключение состояния поляризации.

В работе [82] показано, что нелинейные свойства среды приводят к взаимодействию между высокочастотной составляющей оптической волны и низкочастотным колебанием поляризации в сегнетоэлектрике. В результате сверхкороткие или близкие к однопериодным электромагнитные импульсы генерируют как высокочастотные, так и низкочастотные изменения поляризации в сегнетоэлектрической среде.

Еще один подход в описании динамики сегнетоэлектрической поляризации основывается на использовании метода молекулярной динамики [57,83]. На примере тетрагональной ячейки титаната свинца ( $\text{PbTiO}_3$ ) при воздействии импульса электрического поля терагерцовой частоты продемонстрирована возможность когерентной переориентации состояния поляризации области сегнетоэлектрика без образования или движения доменных стенок [83].

В работе [83] теоретически исследовано воздействие терагерцового импульса асимметричной формы с ярко выраженным максимумом напряженности электрического поля в направлении ( $Z$ ), которое приводит к колебаниям компоненты поляризации ( $P_z$ ). Показано, что при использовании последовательности ТГц импульсов с малой напряженностью электрического поля, при которой не происходит переключения состояния поляризации в случае использования единичных импульсов, при оптимально подобранной последовательности возбуждающих импульсов возможно резонансное усиление колебательного процесса, результатом которого является переключение состояния поляризации. Так, при использовании последовательности семи импульсов терагерцового поля с амплитудой 3 МВ/см в течение 15 пс в данной работе продемонстрировано переключение состояния поляризации на противоположное ( $P_{-z}$ ). Также показано, что воздействие последовательности из четырех таких импульсов в направлении ( $X$ ) запускает колебательную динамику, а последующий импульс в направлении ( $Z$ ) способен переключить состояние поляризации на противоположное за более короткое время (12 пс) и при меньшей величине электрического поля в импульсе (2 МВ/см).

### **1.6. Структура и сегнетоэлектрические свойства гетероэпитаксиальных пленок титаната бария стронция**

Кристаллы со структурой перовскита (общая формула  $ABO_3$ ) могут легко образовывать твердые растворы, причем во многих из них существует возможность варьировать стехиометрический состав в широком интервале соотношений конечных компонентов.

Твердые растворы титаната бария стронция  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) являются объектом интенсивного исследования уже более 50 лет [84] и на сегодняшний день являются одними из наиболее изученных с точки зрения фундаментальных свойств и применений.

В этих кристаллах атомы  $Ba^{2+}$  или  $Sr^{2+}$  занимают положения А-катионов и находятся в углах кубической элементарной ячейки, в то время как атом титана  $Ti^{4+}$ , находящийся в центре элементарной ячейки, занимает положение В-катиона (рисунок 1). Анионы  $O^{2-}$  расположены в центрах граней элементарной ячейки и образуют октаэдр  $BO_6$  [11]. С кристаллографической точки зрения появление спонтанной поляризации в титанате бария-стронция связано со сдвигом ионов  $Ti^{4+}$  и  $O^{2-}$  по отношению к А-ионам из начального положения координат. Результирующий электрический дипольный момент проявляется в возникновении спонтанной поляризации  $P$  и сопровождается изменением размеров элементарной ячейки.

Твердые растворы BST претерпевают структурный фазовый переход из высокотемпературной фазы (часто центросимметричной) в одну или несколько сегнетоэлектрических фаз с более низкой симметрией, в зависимости от температуры и стехиометрического состава согласно фазовой диаграмме, представленной на рисунке 5 [85]. Наблюдения за поведением мягкой моды в конечных компонентах твердого раствора BST показывают, что в пленках  $BST/(001)MgO$  переход из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу имеет черты как фазового перехода типа «смещение», так и перехода типа «порядок–беспорядок», а для пленок  $BST/(111)MgO$  - только типа «смещение» [86].

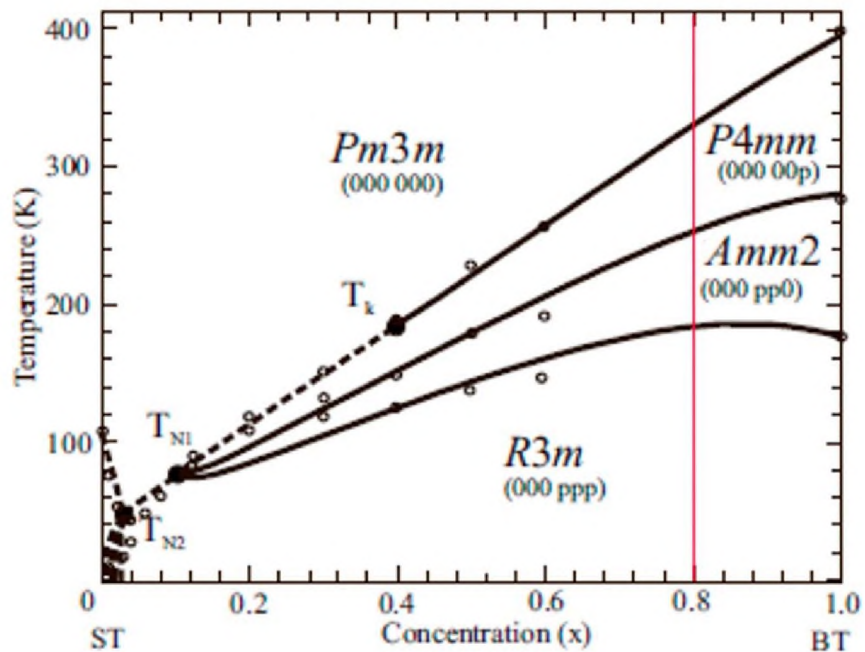


Рисунок 5. Фазовая диаграмма объемного твердого раствора BST. Сплошными линиями отмечен фазовый переход 1-рода, пунктирными – 2-рода [85]. Красной линией отмечена стехиометрическая концентрация образца BST, используемого в эксперименте.

### 1.6.1. Влияние кристаллографической ориентации подложки на свойства пленок BST

В зависимости от типа деформаций, обусловленных влиянием подложки, эпитаксиальные тонкие пленки  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  на подложках MgO с различной кристаллографической ориентацией могут быть выращены с различным направлением вектора поляризации по нормали или параллельно к поверхности подложки [86].

В результате воздействия напряжений, вызванных поверхностью раздела пленка/подложка, симметрия гетероэпитаксиальной тонкой пленки может измениться. Согласно принципу Кюри высокосимметричная фаза пленки будет иметь группу симметрии, которая является произведением групповой симметрии объемного материала и групповой симметрии внешнего воздействия (деформации несоответствия). В результате действия на пленку

напряжений со стороны подложки, направленных вдоль кубической оси элементарной ячейки, симметрия параэлектрической фазы с пространственной группой симметрии  $Pm\bar{3}m$  снижается до тетрагональной  $P4/m\bar{m}$ . Такое превращение может происходить в пленках, выращенных на подложках с кристаллографической ориентацией (001).

В пленках, выращенных на подложках с кристаллографической ориентацией (111), деформация направлена в плоскости, параллельной поверхности подложки. Симметрия понижается из кубической  $Pm\bar{3}m$  до ромбоэдрической (тригональной)  $R\bar{3}m$ , либо до одной из двух моноклинных  $C2$  или  $Cm$ , в зависимости от величины и знака напряжений, вызванных деформациями со стороны подложки [87,88].

Для рассмотрения возможных направлений вектора поляризации во всех возможных фазах данной пленки направление вектора поляризации рассматривается относительно поверхности пленки. На рисунке 6 показано расположение осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  перовскитной ячейки относительно плоскости подложки. Направление  $[111]$  перпендикулярно плоскости подложки.

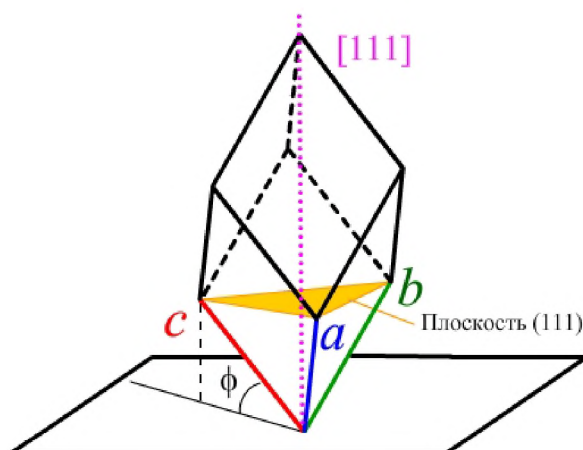


Рисунок 6. Расположение осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  элементарной ячейки относительно плоскости подложки. Рисунок предоставлен В.М. Мухортовым (ЮНЦ РАН).

Если компоненты поляризации вдоль осей  $a$ ,  $b$  и  $c$  перовскитной ячейки равны по величине между собой, то это ромбоэдрическая ячейка (пространственная группа  $R3m$ ), результирующая поляризация направлена только вдоль направления  $[111]$ , то есть перпендикулярно поверхности подложки ( $c$ -фаза). Если компонента поляризации вдоль оси  $a$  равна 0, а вдоль оси  $b$  и  $c$  перовскитной ячейки равны по величине, но имеют противоположный знак, то это моноклинная ячейка (пространственная группа  $C2$ ), результирующая поляризация параллельна плоскости подложки ( $a$ -фаза). Если компонента поляризации вдоль оси  $a$  не равна по величине компонентам поляризации вдоль осей  $b$  и  $c$  перовскитной ячейки, которые равны по величине, то это моноклинная ячейка (пространственная группа  $Cm$ ), результирующая поляризация параллельна плоскости  $(011)$  перовскитной ячейки, но отклонена от плоскости подложки на угол, который больше 0, но меньше 90 градусов ( $r$ - фаза). Для  $t$ -фазы направление ветра поляризации может быть произвольным. Однако, согласно феноменологическому описанию фазовых переходов, фазовая диаграмма для концентрации  $x > 0,2$  содержит только три низкосимметричные фазы:  $c$ ,  $a$  и  $r$  [88].

Частота мягкой фононной моды равна  $64 \text{ см}^{-1}$  (1,9 ТГц) при комнатной температуре [89] и смягчается при приближении к  $T_c$  согласно закону Кокрена, что характерно для фазового перехода типа смещения. Фазовый переход в пленке BST/(111)MgO происходит при температуре  $\sim 80^\circ\text{C}$ , но локальные наноразмерные полярные области могут продолжать существовать в некотором интервале температур выше температуры макроскопического перехода из-за присутствия точечных дефектов и дислокаций, которые размывают фазовый переход [86].

### **1.6.2. Влияние толщины пленки BST на параметры элементарной ячейки**

Свойства пленок титаната бария-стронция не только отличаются от свойств объемного материала, но и значительно меняются в зависимости от

толщины самой пленки [90,91]. Рассмотрим зависимость параметров элементарной ячейки  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  от толщины (рисунок 7).

При температуре ниже температуры Кюри в области толщин менее 50 нм параметры решетки незначительно изменяются при увеличении толщины пленки, причем параметр  $a$  (в плоскости подложки) больше, чем параметр  $c$  (вдоль нормали к плоскости подложки), то есть в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки. В области толщин пленок  $\sim 50 - 100$  нм происходит изменение параметров решетки, причем параметр решетки  $c$  увеличивается и становится больше в сравнении с параметром  $a$ , который уменьшается при увеличении толщины пленки. Таким образом, в этой области толщин происходит изменение знака напряжений в пленках – растягивающие напряжения меняются на сжимающие напряжения. При толщинах пленок более 100 нм параметры решетки пленки слабо зависят от толщины, причем параметр  $c$  больше, а параметр  $a$  меньше соответствующих параметров объемного материала. При этом тетрагональность пленок больше, чем тетрагональность объемного материала за счет напряжений, возникающих из-за различия в коэффициентах теплового расширения пленки и подложки. Эти факты свидетельствуют о том, что даже для очень толстых пленок отсутствует полная релаксация параметров элементарной ячейки. Существует критическая толщина пленок ( $\sim 50$  нм), ниже которой в пленках присутствуют растягивающие напряжения в плоскости подложки, а выше которой в пленках наблюдаются сжимающие напряжения в плоскости подложки [92].

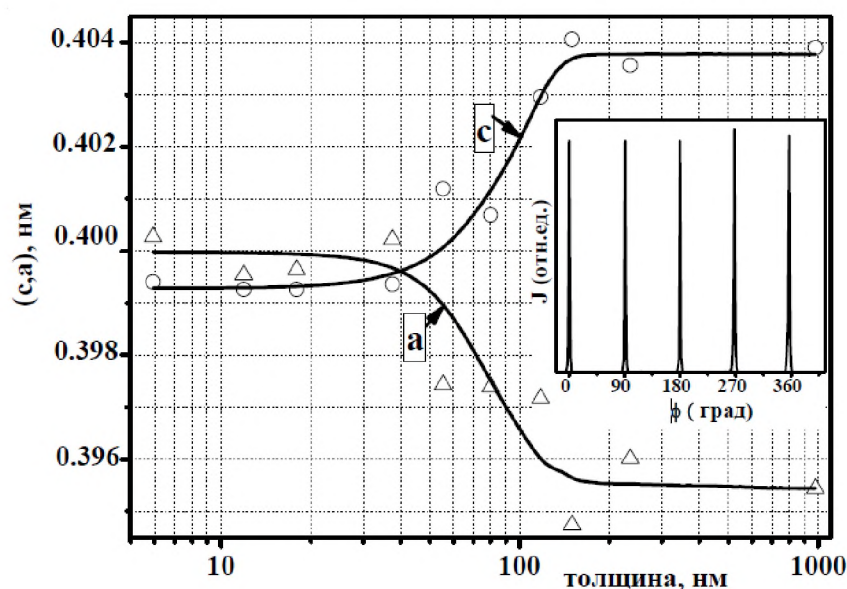


Рисунок 7. Параметры элементарной ячейки в зависимости от толщины пленки [92].

Феноменологический потенциал для кристалла BST в виде тонкой пленки определяется как потенциал объемного материала с учетом влияния механических напряжений. Силы, приложенные по нормали к поверхности пленки, а также тангенциальные силы отсутствуют. Силы, действующие со стороны подложки на пленку, обуславливают механические сжимающие или растягивающие напряжения, которые, в свою очередь, направлены в плоскости подложки.

### 1.7. Сегнетоэлектрические свойства $\text{SrTiO}_3$

Титанат стронция ( $\text{SrTiO}_3$ , STO) относится к классу потенциальных сегнетоэлектриков со структурой перовскита и является одним из конечных компонентов твердого раствора  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ . В данном материале переход в сегнетоэлектрическую (полярную) фазу не происходит вплоть до температур абсолютного нуля, поскольку фазовый переход подавлен квантовыми флуктуациями [93].

Структурный фазовый переход в STO происходит при температуре  $T_c = 105 \text{ K}$  из кубической  $Pm\bar{3}m$  в неполярную тетрагональную  $P4/mmm$  фазу.



На его элементарную ячейку приходится пять атомов, что приводит к появлению четырех трижды вырожденных оптических мод с частотами  $90 \text{ см}^{-1}$ ,  $170 \text{ см}^{-1}$ ,  $539 \text{ см}^{-1}$  и  $793 \text{ см}^{-1}$  (2,7 ТГц, 5,1 ТГц, 16,5 ТГц и 23,8 ТГц) [94–96].

Характерным поведением потенциальных сегнетоэлектриков является достижение предельно высокого значения диэлектрической проницаемости в области низких температур. Такое поведение диэлектрической проницаемости обусловлено наличием низкочастотной поперечной оптической фононной моды, «смягчающейся» при повышении температуры.

Согласно формуле Лиддена–Сакса–Теллера (6), статическая диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков обращается в бесконечность при приближении частоты  $\omega_{TO}$  к нулю. Диэлектрическая проницаемость в STO подчиняется закону Кюри-Вейсса (7) в области высоких температур [97]. При понижении температуры диэлектрическая проницаемость титаната стронция выходит на постоянное значение, достигающее величины порядка 20000 [98]. Линейная зависимость обратной статической диэлектрической проницаемости  $1/\varepsilon(0)$  от температуры должна совпадать с таковой для квадрата частоты поперечного оптического фона  $\omega_{TO}^2$ . Такое уменьшение собственной частоты мягкой моды с температурой в объемном STO предполагает, что  $T_c$  составляет  $\sim 35\text{K}$  [93], хотя нулевые квантовые колебания ионов Ti предотвращают фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние. Однако, переход в сегнетоэлектрическое (полярное) состояние STO возможен путем приложения механического [99–101] или электрического напряжения [102], а также путем внедрения легирующих примесей [103].

## 1.8. Феноменологическое описание возникновения нелинейной поляризации и генерации поля на частоте второй оптической гармоники

Пусть динамическая поляризация среды в поле оптического импульса обозначается символом  $\mathcal{P}$ . Нелинейный оптический отклик среды при воздействии падающей оптической волны  $E(\omega)$  на частоте  $\omega$  можно описать выражением для поляризации:

$$\mathcal{P}_i = \varepsilon_0 (\chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) + \dots + \chi_{i\dots m}^{(n)} E_j(\omega) \dots E_m^n(\omega)) \quad (8)$$

где первое слагаемое  $\mathcal{P}_i^{(1)} = \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega)$  обуславливает возникновение линейной по величине напряженности электрического поля поляризации, а сумма всех последующих членов – возникновение нелинейной поляризации  $\mathcal{P}_i^{(n)} = \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) + \dots + \chi_{i\dots m}^{(n)} E_j(\omega) \dots E_m^n(\omega)$ . Здесь  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\chi_{ij}^{(1)}$  – тензор линейной диэлектрической восприимчивости среды,  $\chi_{i\dots m}^{(n)}$  – тензор нелинейной восприимчивости  $n$ -го порядка, где  $n$  принимает значения, равные 2 и более.

Пусть на среду, обладающую нелинейной восприимчивостью второго порядка, падает гармоническая световая волна  $\vec{E}(t, \vec{r})$  с амплитудой  $E_0$ :

$$\vec{E}(t, \vec{r}) = E_0 \cos(k\vec{r} - \omega t) \quad (9)$$

Подставляя  $\vec{E}(t, \vec{r})$  в (8), можно переписать выражение для нелинейной поляризации второго порядка:

$$\vec{\mathcal{P}}^{(2)}(t, \vec{r}) = \chi^{(2)} E_0^2 \cos^2(k\vec{r} - \omega t) = \chi^{(2)} \left( \frac{E_0^2}{2} + E_0^2 \cos 2(k\vec{r} - \omega t) \right) \quad (10)$$

где первое слагаемое в скобках обуславливает генерацию постоянной компоненты электрического поля, а второе – поляризацию на удвоенной частоте. Тогда формулу (10) можно переписать в виде:

$$\vec{\mathcal{P}}^{(2)}(t, \vec{r}) = \vec{\mathcal{P}}^{(DC)}(t, \vec{r}) + \vec{\mathcal{P}}^{(2\omega)}(t, \vec{r}) \quad (11)$$

Излучение электромагнитной волны на частоте ВГ за счет наведенной нелинейной поляризации будет происходить согласно волновому уравнению:

$$\nabla^2 \vec{E}(t, \vec{r}) - \varepsilon \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(t, \vec{r})}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \vec{\mathcal{P}}^{нл}}{\partial t^2}, \quad (12)$$

где  $\varepsilon$  - диэлектрическая проницаемость среды.

Таким образом изучая зависимость сигнала ВГ от параметров поля внешней электромагнитной волны, можно сделать вывод о состоянии поляризации в исследуемой области сегнетоэлектрика.

## 1.9. Выводы по первой главе

В данной главе представлены известные по литературе результаты экспериментальных исследований и теоретические подходы описания динамики сегнетоэлектрической поляризации. Продемонстрирована возможность удаленного управления функциональными свойствами сегнетоэлектрических материалов и, в частности, параметром порядка путем воздействия сверхкоротких электромагнитных импульсов терагерцового диапазона частот.

Проведённый обзор литературы показывает недостаточность информации для описания поведения состояния сегнетоэлектрической поляризации на сверхбыстрых (пикосекундных) временных масштабах. Однако появление сверхмощных источников ТГц импульсов расширило возможные границы исследования структурных изменений в материалах, инициируемых воздействием интенсивных сверхкоротких электрических

полей. Электрическое поле ТГц импульса порядка  $10^7$  В/см значительно превышает низкочастотные (по сравнению к терагерцовой частоте) электрические поля, подаваемые в сегнетоэлектрических конденсаторах [104–106], и может приводить к когерентному воздействию на колебательные моды кристаллической решетки. Такой подход является жизнеспособным и перспективным при создании новых состояний в функциональных материалах электроники.

В то же время, добиться устойчивого состояния сегнетоэлектрической поляризации с противоположным направлением путем воздействия электромагнитных импульсов на материал еще не удалось, и эта возможность активно исследуется. Решение данной задачи позволит создавать функциональные элементы электронных устройств нового поколения, которые будут характеризоваться повышенным быстродействием.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ДИНАМИКИ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

### 2.1. Генерация широкополосного терагерцового излучения

Для генерации терагерцового излучения в нашей установке используется эффект оптического выпрямления в нелинейно-оптической среде [107]. Принцип генерации ТГц импульса с помощью оптического выпрямления показан на рисунке 8.

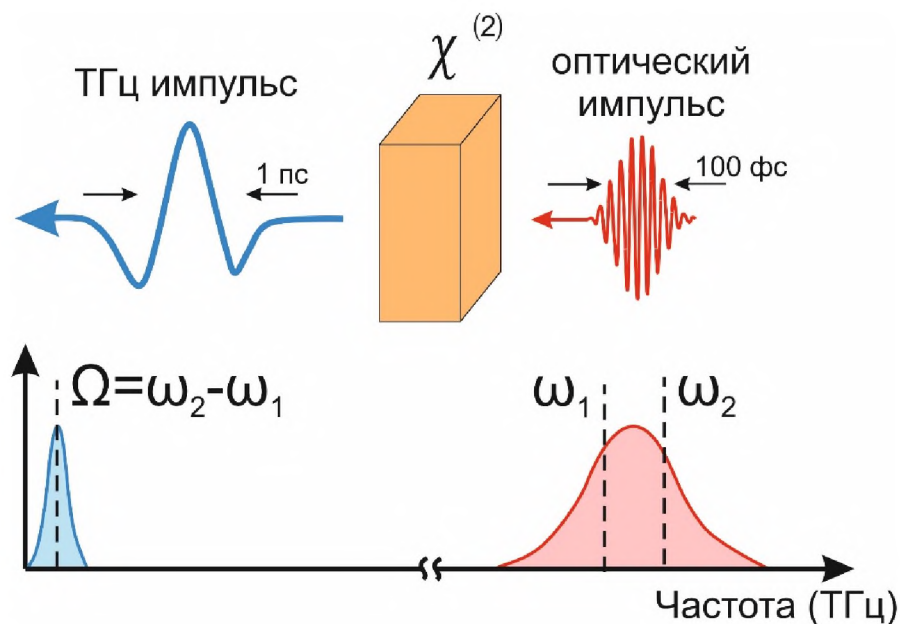


Рисунок 8. Принцип генерации терагерцового излучения методом нелинейно-оптического выпрямления.

По аналогии с генерацией излучения на частоте ВГ, генерация ТГц излучения феноменологически описывается наличием нелинейных относительно внешнего электрического поля слагаемых в разложении поляризации по степеням электрического поля, а именно первым слагаемым в уравнении (10). Покажем, что постоянная компонента поляризации второго порядка  $\vec{\mathcal{P}}^{(DC)}(t, \vec{r})$  в уравнении (10) возникает в результате «выпрямления» падающего электрического поля оптического импульса нелинейной диэлектрической восприимчивостью материала второго порядка.

Если рассматривать осциллирующие поля оптического импульса на двух крайних частотах  $\omega_1$  и  $\omega_2$  (рисунок 8)  $\vec{E}_1(t, \vec{r}) = E_0 \cos(k\vec{r} - \omega_1 t)$  и  $\vec{E}_2(t, \vec{r}) = E_0 \cos(k\vec{r} - \omega_2 t)$ , то первое слагаемое в выражении (10) можно переписать в виде:

$$\vec{\mathcal{P}}^{(DC)}(t, \vec{r}) = \chi^{(2)} \frac{E_0^2}{2} \cos((\omega_2 - \omega_1)t - \Delta k\vec{r}) \quad (13)$$

Направление вектора электрического поля оптического импульса относительно кристаллографических осей нелинейного кристалла, а также его симметрия (ненулевые компоненты тензора диэлектрической восприимчивости) будут в конечном итоге определять направление вектора  $\vec{\mathcal{P}}^{нл}$ . Для многих кристаллов поляризация лазерного излучения может быть оптимально выбрана таким образом, чтобы вектор нелинейной поляризации имел только одну проекцию, и величина тензора нелинейной восприимчивости  $\chi^{(2)}$  принимала максимальное значение  $\chi_{эф}^{(2)}$ . Тогда максимальное значение  $\vec{\mathcal{P}}_{макс}^{(DC)}(t, \vec{r})$  постоянной компоненты поляризации:

$$\vec{\mathcal{P}}_{макс}^{(DC)}(t, \vec{r}) = \chi_{эф}^{(2)} \frac{E_0^2}{2} \cos((\omega_1 - \omega_2)t - \Delta k\vec{r}) \quad (14)$$

Таким образом, генерация ТГц излучения с помощью оптического выпрямления является процессом генерации разностных частот. Ширина спектра генерируемого терагерцового излучения зависит от крайних частот в спектре оптического фемтосекундного импульса, связанного, в свою очередь, с его длительностью.

В экспериментах генерация терагерцового излучения происходила за счет эффекта оптического выпрямления фемтосекундных импульсов длительностью в нелинейно-оптическом органическом кристалле ОН1 ((2-(3-(4-Hydroxystyryl)-5,5-dimethylcyclohex-2-enylidene)malononitrile). Для длины волны излучения 1240 нм эффективность оптико-терагерцового

преобразования в этом материале принимает значение, близкое к максимальному [108]. Максимальная энергия генерируемого ТГц излучения данным кристаллом при фиксированной длине волны падающего на него оптического излучения зависит от энергии самих оптических импульсов и часты их повторения и достигается варьированием этих двух параметров. Так при низкой частоте повторения импульсов становится возможным облучать кристалл ОН1 импульсами с большей энергией, не допуская при этом его теплового разрушения. В экспериментах генерация ТГц излучения происходила на двух установках, производящих последовательности лазерных импульсов на частоте 10 и 100 Гц и энергиями в импульсе 40 и 2 мДж, соответственно.

Энергия терагерцового импульса  $W_{ТГц}$  измерялась ячейкой Голея (GC-1D (Tydex)). Оптическое излучение на длине волны 1240 нм отрезалось фильтром, установленным после кристалла ОН1, в результате чего на ячейки достигало только излучение ТГц импульса [109]. На основании измеренной энергии можно оценить величину напряженности электрического поля ТГц импульса по формуле [108]:

$$E_{ТГц} = \sqrt{\frac{W_{ТГц}}{2\pi c \varepsilon_0 \Delta t r^2}}, \quad (15)$$

где  $c$ -скорость света,  $\varepsilon_0$ -диэлектрическая постоянная,  $\Delta t$ -длительность импульса, оценённая методом терагерцовой спектроскопии с временным разрешением, более подробно рассматриваемой позже (раздел 2.4.2),  $r$  - минимальный радиус пятна фокусировки, измеренный «ножевым» методом. Погрешность оценки величины электрического поля составляет 8%. Оцененная таким методом напряженность электрического поля ТГц импульса для установок 10 и 100 Гц достигала 23,2 и 1 МВ/см, соответственно.

## 2.2. Исследование структурных изменений сегнетоэлектрического кристалла методом генерации второй оптической гармоники

В отличие от большинства неоптических методик, используемых для исследования состояния поляризации сегнетоэлектрика, методика генерации оптической второй гармоники (ГВГ) является бесконтактной и неразрушающей, а также имеет высокое временное разрешение. Известно, что нелинейно-оптический отклик на частоте второй оптической гармоники (ВГ) чувствителен к изменению пространственной и временной симметрии в твердых телах [110]. В частности, в работе [111] было показано, что тензор нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi_{ijk}$  пропорционален величине спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике. Тогда выражение, связывающее интенсивность ВГ  $I^{2\omega}$ , поле ЭМ волны на частоте ВГ  $E^{2\omega}$  и поляризацию  $P$ , записывается как:

$$I^{(2\omega)} \propto (E^{(2\omega)})^2 \propto P^2 \quad (16)$$

Следуя теории Ландау, описанной в разделе 1.2, квадрат параметра порядка (сегнетоэлектрической поляризации) линейно зависит от температуры:

$$P^2 \propto T_c - T \quad (17)$$

где  $T_c$  – температура фазового перехода. Подставляя выражение (17) в (16) можно получить выражение для интенсивности ВГ в сегнетоэлектрике, зависящее от температуры, в виде:

$$I^{(2\omega)}(T) \propto T_c - T \quad (18)$$

Использование методики ГВГ позволяет изучать динамические эффекты в сегнетоэлектриках, такие как фазовые переходы и петли сегнетоэлектрического гистерезиса. Так, в ряде работ было показано [110,112–115], что общая интенсивность сигнала ВГ уменьшается с увеличением температуры исследуемого сегнетоэлектрического образца (как для пленок,



так и для объемных образцов) и при приближении к температуре фазового перехода быстро падает до нуля, что свидетельствует о переходе в неполярную параэлектрическую фазу, в которой генерация ВГ запрещена.

Изменение интенсивности ВГ в зависимости от приложенного электрического поля позволяет получать петли сегнетоэлектрического гистерезиса благодаря линейной зависимости между компонентой сегнетоэлектрической поляризации  $P_l$  и коэффициентами тензора нелинейной восприимчивости третьего ранга  $\chi_{ijk}$  [110,116] согласно выражению:

$$\chi_{ijk} = \chi_{ijkl} P_l \quad (19)$$

где  $\chi_{ijkl}$  – тензор нелинейной восприимчивости четвертого ранга. Тогда интенсивность излучения на частоте ВГ запишется как:

$$I^{(2\omega)} \propto \chi_{ijk}^2 = \chi_{ijkl}^2 P_l^2, \quad (20)$$

Поскольку соотношение (8) является тензорным, то при анализе интенсивности ВГ учитывается поляризация волн на основной частоте и частоте второй гармоники, а также азимутальная ориентация относительно кристаллографических осей исследуемого образца [117]. В результате, такого анализа можно получить информацию об относительных величинах компонент тензора нелинейной восприимчивости, ненулевые компоненты которого определяются точечной группой симметрии исследуемого кристалла. Для получения абсолютных значений необходима нормировка на полученные аналогичным образом значения компонент для эталонного образца.

Известно [118,119], что в сегнетоэлектрических материалах помимо переключаемой внешним полем сегнетоэлектрической поляризации  $P(E)$  присутствует суммарный вклад остаточной поляризации и когерентной составляющей непереключаемой поляризации. Тогда полное выражение для

интенсивности ВГ в исследуемых пленках при приложении внешнего электрического поля примет вид:

$$I^{2\omega}(E) = \xi(P_0 + P(E))^2 \quad (21)$$

где  $P(E)$  – зависящая от внешнего электрического поля (переключаемая) поляризация,  $P_0$  – суммарный вклад остаточной поляризации и когерентной составляющей непереключаемой поляризации,  $\xi$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от коэффициентов Френеля и нелинейно-оптической восприимчивости материала.

Наличие вкладов  $P(E)$  и  $P_0$  будет влиять на формы сегнетоэлектрических петель гистерезиса, получаемых методом ГВГ, и обуславливать их асимметричность относительно прикладываемого поля [119].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что методика ГВГ является высокоэффективным инструментом определения наличия или отсутствия сегнетоэлектричества в среде. Перечисленные свойства позволяют применять механизм ГВГ в качестве эффективного и удобного инструмента при исследовании свойств сегнетоэлектрических материалов.

### **2.3. Нелинейно-оптическая сканирующая конфокальная микроскопия**

Первые применения ГВГ в микроскопии были представлены в работах [120,121]. Было показано, что микроскопия ВГ обладает дополнительными возможностями по сравнению с линейной оптической микроскопией. В частности, микроскопия ГВГ позволяет различать  $180^\circ$  доменные структуры, вектор поляризации которых имеет составляющую, параллельную плоскости поверхности образца. Такая визуализация возможна за счет интерференции различных вкладов в интенсивность ВГ, в частности непереключаемой поляризации [122,123].

При микроскопических исследованиях материалов особое место занимает конфокальная микроскопия. При помощи данного инструмента удается добиваться повышенной контрастности и более высокого, по сравнению с обычной микроскопией, пространственного разрешения.

Получение нелинейно-оптических изображений исследуемых материалов в данной работе осуществлялось при использовании модифицированной схемы конфокальной микроскопии. Основное отличие данной схемы состоит в замене источника оптического излучения и системы детектирования для регистрации слабых сигналов. Так, использование фемтосекундных лазеров с высокой пиковой мощностью позволяет инициировать нелинейно-оптические процессы в исследуемых материалах и получать карту распределения интенсивности ВГ при взаимодействии излучения с полярной средой [116,124].

В эксперименте использовался модифицированный конфокальный микроскоп alpha300s+ фирмы «WITec». В микроскоп заводилось излучение титан-сапфирового фемтосекундного лазера (TiF-100 «Авеста-Проект») с длиной волны 800 нм, частотой повторения импульсов 80 МГц и длительностью импульсов 80 фс. Схема нелинейно-оптического конфокального микроскопа представлена на рисунке 9. Пространственное разрешение при визуализации излучения второй оптической гармоники в используемом микроскопе определяется числовой апертурой оптической системы и составляет 400 нм.

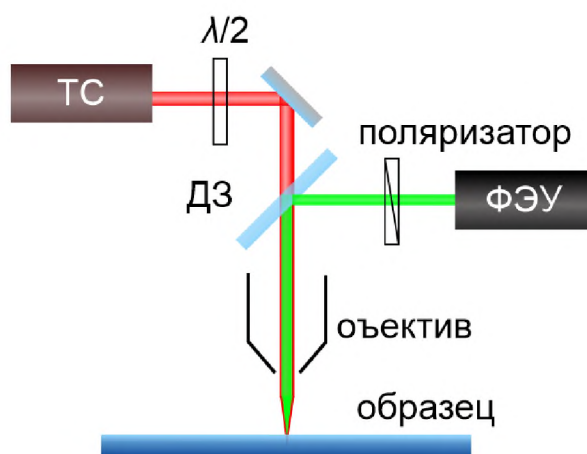


Рисунок 9. Схематическое изображение нелинейно-оптического конфокального сканирующего микроскопа: ТС – титан-сапфировая лазерная система, фазовращательная пластинка  $\lambda/2$ , ДЗ – дихроичное зеркало, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель.

#### 2.4. Экспериментальные методики возбуждения-зондирования с временным разрешением

Для исследования динамических процессов, происходящих на субпикосекундных временных масштабах необходимо использовать методы, способные обеспечивать соответствующее разрешение во времени. Такое разрешение может быть достигнуто путем использования методов возбуждения-зондирования сверхкороткими (фемтосекундными и пикосекундными) электромагнитными импульсами, в основе которых лежит стробоскопический режим измерений.

Суть данных экспериментальных методов заключается в пространственном разделении ЭМ импульса на два части в неравных пропорциях светоделительной пластиной. Один из них, более мощный импульс, служит для возбуждения динамических процессов в образце, а второй - для их зондирования. Возбуждающий импульс проходит через механическую моторизованную линию задержки с установленным на ней

уголковым отражателем. Путем изменения положения уголкового отражателя можно варьировать длину оптического пути, проходимого возбуждающим ТГц импульсом относительно оптического зондирующего импульса, и, следовательно, относительное время задержки  $t_z$  между импульсами (рисунок 10).

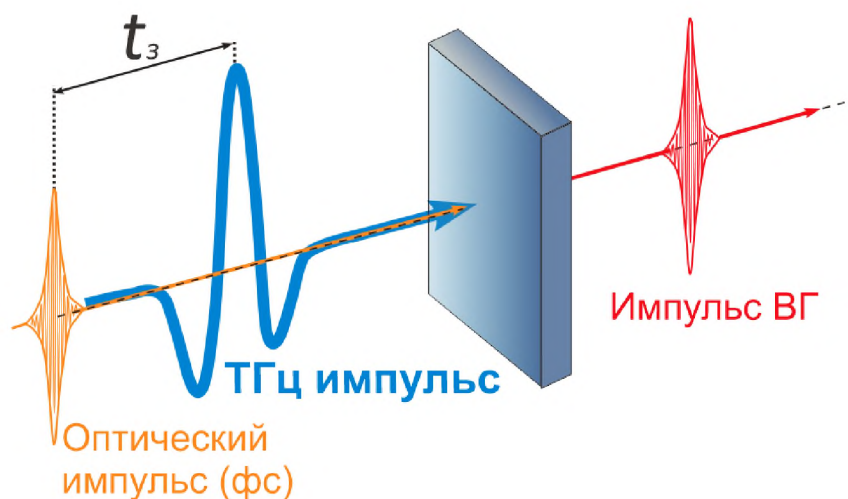


Рисунок 10. Схематическое изображение положения во времени возбуждающего ТГц импульса и оптического импульса зондирования в зависимости от временной задержки.

Временное разрешение представленной методики определяется длительностью импульса зондирования, а также минимальным шагом по времени относительной задержки  $t_z$  между возбуждающим и зондирующим импульсами. Например, при минимально возможном шаге линии задержки в 1 мкм изменение оптического пути составит 2 мкм, что соответствует временной задержке, равной 6 фс.

Несмотря на возможность такого прецизионного сканирования, временное разрешение методики не превышает половины длительности зондирующего (лазерного) импульса (в наших экспериментах эта величина составляет 50 фс).

Для проведения экспериментальных исследований методом генерации второй оптической гармоники при воздействии электромагнитных импульсов терагерцовой частоты была разработана и собрана экспериментальная установка терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования с временным разрешением в геометрии «на просвет» при нормальном падении возбуждающего излучения (раздел 2.4.1). Дополнительно, на базе того же лазера для характеристики возбуждающего ТГц импульса, а также для исследования изменения его временной формы при прохождении исследуемой среды установка модифицировалась для осуществления методики терагерцовой спектроскопии с временным разрешением (раздел 2.4.2).

#### **2.4.1. Метод терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования.**

Схема экспериментальной установки терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования представлена на рисунке 11.

Излучение хром-форстеритовой лазерной системы, собранной по схеме усиления чирпированных импульсов и имеющей на выходе энергию импульса 2 мДж, длину волны 1240 нм, длительность 100 фс при частоте повторения импульсов 100 Гц, разделялось на два пучка. Относительно более мощный – оптическая накачка, использовался для преобразования энергии оптического излучения в кристалле ОН1 в энергию электромагнитного излучения терагерцового диапазона частот за счет оптического выпрямления (см. раздел 2.1), и менее мощный – зондирующий импульс, который падал на образец и преобразовывался в нем в излучение на частоте ВГ.

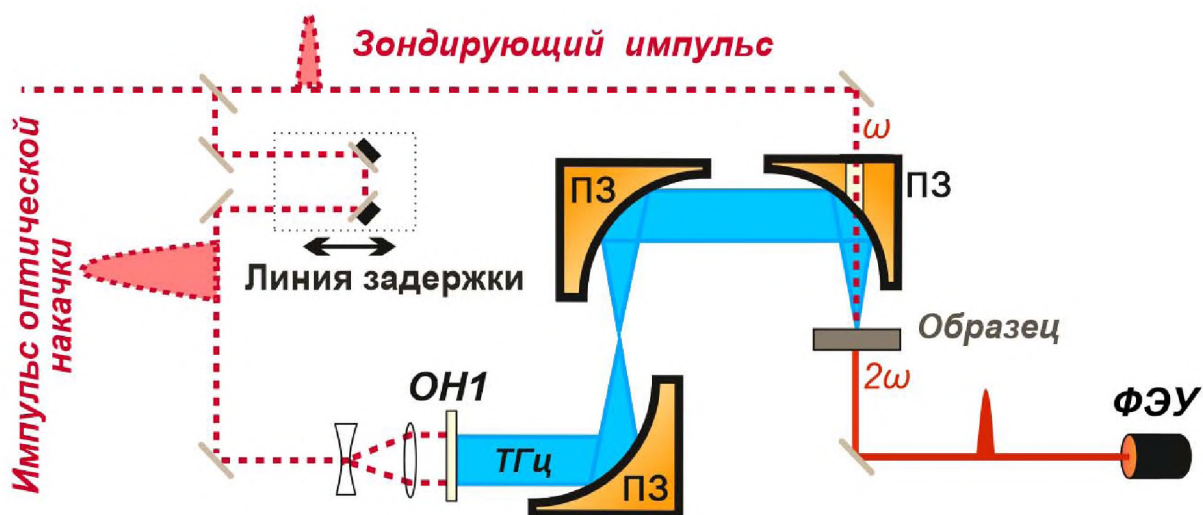


Рисунок 11. Схема экспериментальной установки терагерцовой возбуждения – нелинейно-оптического зондирования, где ПЗ – параболические зеркала, ОН1 – кристалл-генератор ТГц излучения, ФЭУ – фотоэлектронный умножитель,  $\omega$  и  $2\omega$  – зондирующее излучение на основной и удвоенной частоте, соответственно.

Для коллимирования и фокусировки терагерцового излучения, использовались внеосевые параболические зеркала ПЗ. Фокусные расстояния зеркал были подобраны таким образом, чтобы обеспечить наименьший диаметр пятна в области фокусировки. Ширина на полувысоте сфокусированного терагерцового пучка составляла 300 мкм. Угол падения терагерцового и оптического излучения на все образцы составлял 0 градусов. Эксперимент проводился в геометрии «на просвет» в сонаправленных терагерцовом и оптическом пучках.

Оптическое излучение пространственно и во времени совмещалось на образце с ТГц импульсом по максимуму ТГц-индуцированного сигнала ВГ с точностью по временной задержке 30 фс (изменение положения линии задержки в 5 мкм) и линейной точностью совмещения импульсов 5 мкм. Диаметр области фокусировки зондирующего излучения не превышал 100 мкм, что в несколько раз меньше диаметра области фокусировки ТГц излучения (~300 мкм).

Вторая оптическая гармоника на длине волны 620 нм, генерируемая при прохождении фемтосекундного оптического импульса на длине волны 1240 нм через образец, регистрировалось фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) с полосовым интерференционным светофильтром на длину волны  $620 \pm 10$  нм.

Возможность применения фильтра была протестирована с использованием монохроматора, показавшего, что никакого другого излучения, кроме излучения второй гармоники, в условиях эксперимента не возникает. Поскольку частота повторений используемого лазера (100 Гц, скважность  $10^8$ ) не позволяет использовать синхронное детектирование, сигнал с ФЭУ подавался на осциллограф, после чего оцифровывался и обрабатывался в специально созданной программе. Время измерения сигнала в каждой точке по временной задержке составляло 1 с. Для получения удовлетворительного отношения сигнал/шум результат усреднялся по 3-5 измерениям, проведенным в одинаковых условиях. При проведении 5 повторных измерений среднеквадратическое отклонение измеряемой величины от истинного значения не превышало 9%.

Для уменьшения поглощения терагерцового излучения парами воды, содержащимися в атмосферном воздухе [125], измерения проводились в условиях «сухого» воздуха. Для осушения использовалась система, состоящая из компрессора и адсорбционного осушителя. Контроль влажности, значение которой в используемой системе не превышало 2%, осуществлялся гигрометром.

При использовании данной экспериментальной установки исследование воздействия ТГц импульса на интенсивность ВГ проводилось в двух режимах.

Первый режим – динамический, при котором измерялась временная динамика нелинейно-оптического отклика. Этот режим осуществлялся путем измерения интенсивности в каждой точке временной задержки  $t_z$ , изменяемой с заданным шагом. Использование методики возбуждения-зондирования с временным разрешением подразумевает стробоскопический характер измерений, при котором зондирующий оптический импульс задает временное



окно для измерения наведенных измерений. Измеряемое значение интенсивности ВГ является результатом усреднения временной формы оптического импульса гауссовой формы и отклонения нелинейно-оптического сигнала от равновесного значения, при воздействии соответствующей мгновенной напряженности электрического поля ТГц импульса в заданный момент времени  $t_3$ .

Второй – статический режим осуществлялся в большинстве экспериментов при  $t_3 = 0$ , что соответствует максимуму зависимости интенсивности ВГ от времени задержки. В таком режиме проводились измерения интенсивности ВГ от величины пиковой напряженности электрического поля ТГц импульса, а также поляризационные зависимости интенсивности ВГ от угла поворота поляризации ТГц и оптического импульсов.

Измерения первого типа позволяют выявить нетривиальные зависимости от величины поля, которые будут свидетельствовать об изменении нелинейной восприимчивости образцов в связи с изменением их свойств. Измерения второго типа позволяют на основе тензорного анализа, описанного в разделе 2.2, разделить электроиндуцированный и кристаллографический вклады в ГВГ и найти значения компонент тензоров нелинейной восприимчивости.

Для получения частотных спектров из временных форм сигнала НО отклика использовался метод Фурье-преобразования для первых производных исходных временных сигналов. Фурье-преобразование первой производной временной формы аналогично применению фильтра высоких частот, что позволяет уменьшить амплитудный вклад неосциллирующих низкочастотных компонент.

#### 2.4.2. Методика терагерцовой спектроскопии с временным разрешением (электрооптического стробирования)

Для измерения временных форм падающего и прошедшего через образец ТГц импульсов использовался метод терагерцовой спектроскопии с временным разрешением (электрооптического стробирования) [126]. Схема установки представлена на рисунке 12.

ТГц импульс фокусировался параболическими зеркалами на электрооптический кристалл теллурида цинка ZnTe. Зондирующий импульс ИК диапазона пространственно и во времени совмещался с ТГц импульсом на электрооптическом кристалле по методике, аналогично описанной в разделе 2.4.1, для линейного сигнала. В отсутствие ТГц поля, т.е. при отрицательной относительной временной задержке, линейно поляризованные зондирующие ИК импульсы проходят через электрооптический кристалл без изменения поляризации. После прохождения фазовой пластинки  $\lambda/4$ , преобразующей линейно поляризованное излучение в циркулярно поляризованное, сигнал разделяется при помощи призмы Волластона на две ортогональные компоненты, каждая из которых регистрируется независимым приемником (система, содержащая призму Волластона и фотоприемники, составляет балансный фотодиод). Так как их интенсивности равны, сигнал с разностного канала балансного фотодиода будет нулевым.

В случае, когда ТГц и ИК импульсы одновременно приходят на электрооптический кристалл ZnTe, ИК импульс испытывает дополнительный набег фазы  $\Delta\varphi$  в результате наведенного двулучепреломления электрическим полем ТГц импульса  $E_{ТГц}$  (пропорционально амплитуде электрического поля по аналогии с эффектом Погкельса), а его поляризация меняется на эллиптическую.

Данное изменение фазы, регистрируемое с помощью балансного фотодиода, пропорционально амплитуде электрического поля ТГц импульса

$$\Delta\varphi = \frac{1}{2} \frac{\omega n_0^3 r_{41} E_{TГц} d}{c}$$
, где  $\omega$  - частота ИК излучения,  $n_0$  - показатель преломления для ИК излучения,  $r_{41}$  - электрооптический коэффициент электрооптического кристалла,  $d$  - толщина электрооптического кристалла и  $c$  - скорость света [127].

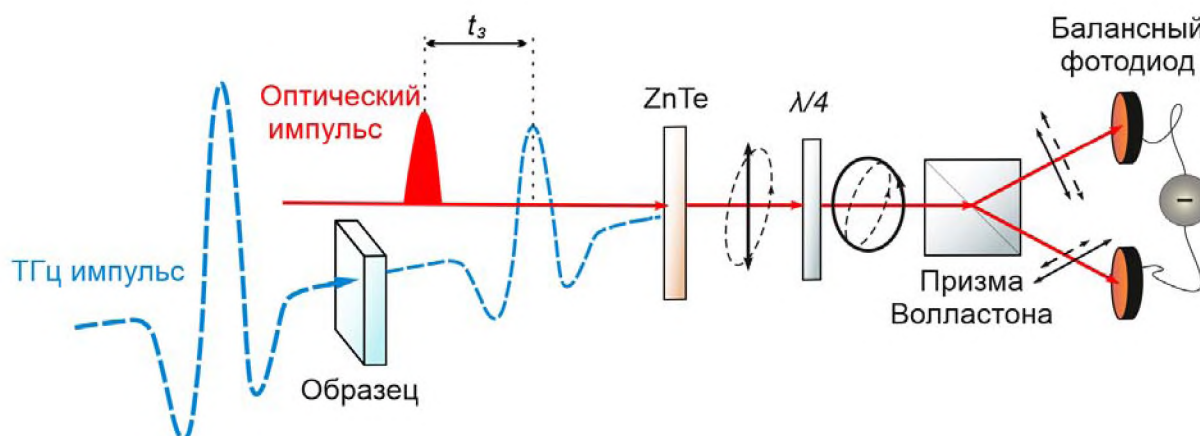


Рисунок 12. Схематическое изображение экспериментальной установки и принципа электрооптического детектирования ТГц излучения. Сплошными черными линиями обозначена поляризация изначально падающего зондирующего излучения, пунктиром – во время воздействия ТГц импульса.

В отличие от методов, описанных в работах [128,129], такой способ регистрации амплитуды терагерцовой волны требует калибровки. Калибровка мощности терагерцового излучения осуществлялась при помощи ячейки Голя, после чего величина напряженности электрического поля рассчитывалась согласно методике, описанной в работах [108,130], с использованием выражения (15).

Следует отметить, что метод электрооптического стробирования импульсного ТГц излучения позволяет непосредственно регистрировать временной профиль напряженности электрического поля ТГц импульса за счет варьирования времени прихода ТГц и ИК импульсов на кристалл-детектор. Для получения частотного спектра ТГц импульса к первой

производной временной формы сигнала применялось Фурье-преобразование, по аналогии с описываемой методикой в разделе 2.4.1.

## **2.5. Выводы по второй главе**

В данной главе представлены основные экспериментальные методики, применяемые в ходе работы над диссертационным исследованием.

Рассмотрен механизм генерации интенсивных терагерцовых импульсов с высокой напряженностью электрического поля в нелинейном кристалле, а также методики оценки величины напряженности электрического поля, получения его временных и частотных характеристик.

Описан механизм генерации второй оптической гармоники при визуализации состояния сегнетоэлектрической поляризации. Изложены основные особенности применения методик терагерцовой спектроскопии с временным разрешением и терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования для исследования процессов взаимодействия ТГц излучения с сегнетоэлектрическими материалами.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОЙ ДИНАМИКИ В ПЛЕНКЕ ТИТАНАТА БАРИЯ СТРОНЦИЯ

### 3.1. Описание образца тонкой пленки $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$ (BST)

Образец пленки  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  был изготовлен и исследован в федеральном исследовательском центре южном научном центре российской академии наук (ИОНЦ РАН) научной группой под руководством В.М. Мухортова.

Образец гетероэпитаксиальной тонкой пленки  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  толщиной 400 нм был выращен методом высокочастотного распыления стехиометрических мишеней с заданным составом на подложку MgO с кубической элементарной ячейкой и кристаллографическим срезом (111). Распыление стехиометрической мишени происходило на установке «Плазма 50 СЭ». Стехиометрический состав пленки был подтвержден рентгеновскими спектрами, полученными с использованием микроанализатора CAMEBAX. Толщина пленки измерялась при помощи микроинтерферометра МП-4, а также сканирующего электронного микроскопа Zeiss Supra-25 в режиме «поперечного сечения». Морфология поверхности пленки была исследована методом атомно-силовой микроскопии на установке NTGRA в контактном режиме. Средняя шероховатость поверхности пленки не превышала 40 нм.

Распыление мишеней с заданным стехиометрическим составом происходило при постоянном давлении кислорода в ростовой камере 80 Па. Температура подложки была постоянная в процессе роста и составляла 870К.

Кристаллические структуры керамической мишени и выращенной пленки были исследованы при помощи рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV. На рисунке 13а представлен рентгенодифракционный спектр  $2\theta - \omega$  сканирования пленки BST на подложке (111) MgO. Рентгеноструктурные исследования пленки выявили отсутствие какой-либо дополнительной примесной фазы в пределах чувствительности прибора.

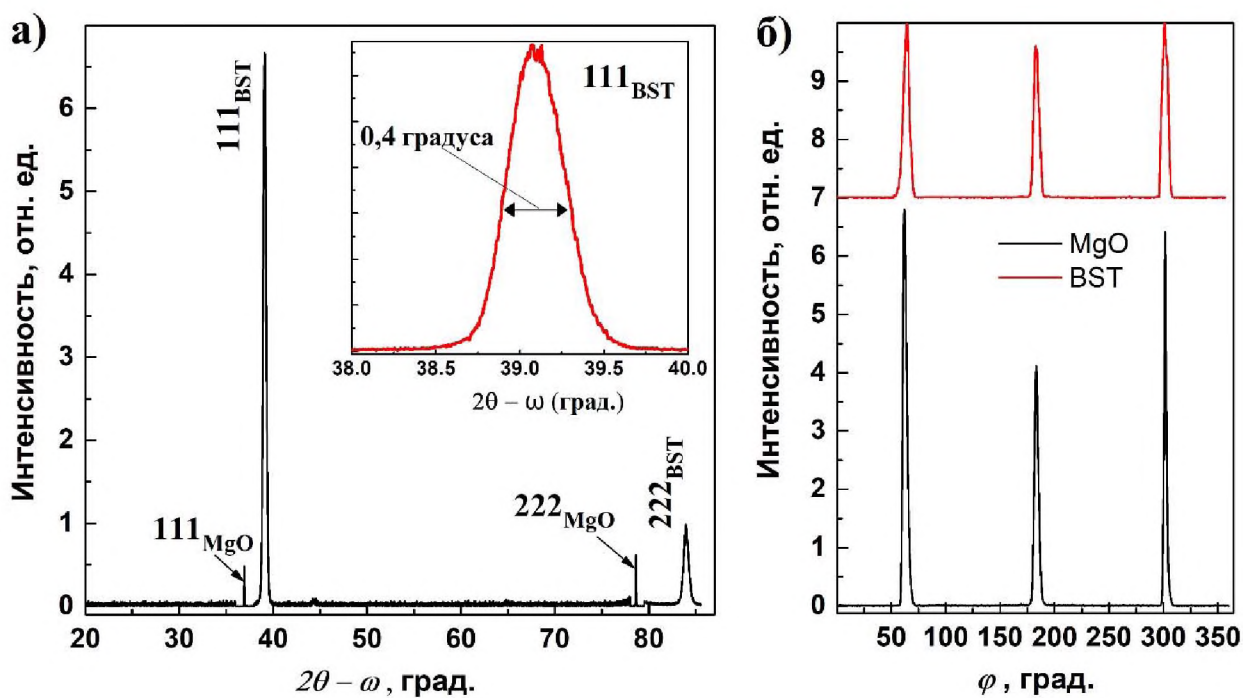


Рисунок 13. Рентгенодифракционный спектр пленки BST на подложке MgO (111) а)  $2\theta - \omega$ -сканирование (на вставке пик  $111_{\text{BST}}$  в увеличенном масштабе); б)  $\varphi$ -сканирование рефлексов (113) BST и (113) MgO (спектры получены В.М. Мухортовым в ЮНЦ РАН).

По данным рентгеновской дифракции пленка является эпитаксиальной. Рентгеновское сканирование  $2\theta - \omega$ , записанное в угловом диапазоне  $2\theta = 20 - 90$  градусов, показало, что пленка идеально ориентирована вдоль направления [111], так что выполняется параллельность направления [111] пленки BST и [111] подложки MgO.

Эпитаксиальный рост пленки был подтвержден  $\varphi$ -сканированием асимметричных (113) отражений пленки и (113) отражений подложки (рисунок 13б). Наличие трех отдельных компонент (113) отражения пленки подтверждает полную параллельность направлений пленки [111] вдоль направления MgO [111] и направлений [100], [010], [001] пленки вдоль направлений [100], [010], [001] MgO, соответственно.

Согласно работе [88] для стехиометрического состава  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  при комнатной температуре в довольно узком интервале двумерных напряжений в

плоскости подложки может образовываться одна из фаз  $c$ ,  $r$  или  $a$ . Для  $c$ -фазы,  $a$ -фазы и  $r$ -фазы рентгенодифракционные картины будут совершенно одинаковые, поскольку деформация ячейки в результате действия двумерных напряжений крайне мала, и для определения типа элементарной ячейки нужны более прецизионные измерения параметров решетки. Величина и знак напряжений зависят от многих причин, например, от параметров напыления, механизмов роста, температуры напыления, скорости охлаждения до комнатной температуры, состояние поверхности подложки, доменной структуры.

Таким образом, на основании имеющихся данных рентгенодифракционных исследований нельзя определить направление поляризации в исследуемом образце.

### **3.2. Нелинейно-оптическая микроскопия исследуемых пленок BST**

Результаты исследования доменной структуры пленки BST, проведенного при помощи сканирующей ближнепольной конфокальной нелинейно-оптической микроскопии, а также зависимости отраженной от образца интенсивности ВГ при повороте поляризации падающего излучения представлены на рисунке 14.

Азимутальные измерения интенсивности ВГ в данной пленке выявили сильную анизотропную зависимость. При этом интенсивность ВГ в области максимумов анизотропии значительна (сравнима по величине с интенсивностью ВГ от полностью поляризованных пленок BST [131]). Такое поведение интенсивности ВГ характерно для сегнетоэлектрических пленок, вектор поляризации которых либо имеет проекцию на плоскость поверхности, либо полностью лежит на ней. Оба этих случая соответствуют одной из двух моноклинных ячеек ( $C2$  или  $Cm$ ), реализуемых в этой пленке.

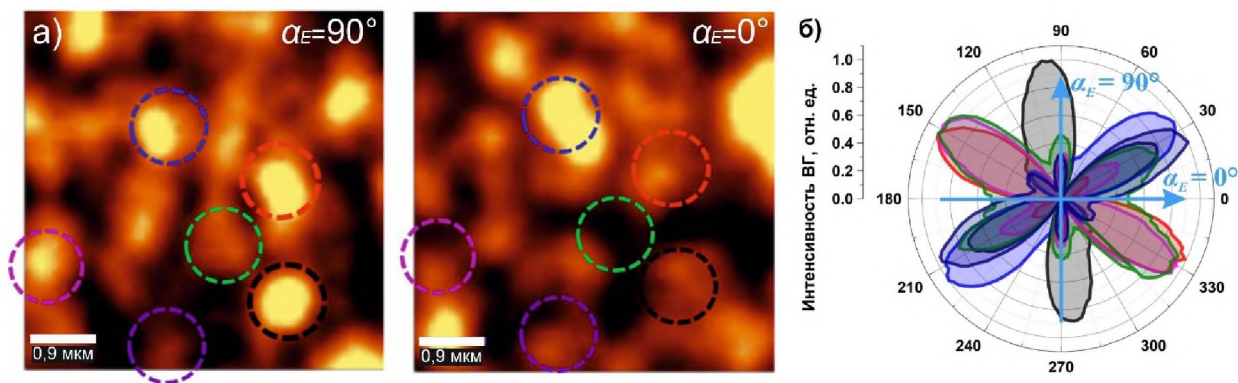


Рисунок 14. а) нелинейно-оптические изображения пленки BST для двух азимутальных ориентаций образца  $\alpha_E = 0^\circ$  и  $\alpha_E = 90^\circ$  относительно вектора  $E$  падающей оптической волны; б) азимутальные зависимости интенсивности ВГ. Стрелками обозначены направления вектора  $E$  падающей оптической волны относительно кристаллографического вклада в ГВГ для случаев  $\alpha_E = 0^\circ$  и  $\alpha_E = 90^\circ$ .

На рисунке 14а видно, что области, в которых интенсивность ВГ пространственно однородна, имеют размер, не превышающий 1 мкм, то есть соответствуют либо одному домену, либо агломерации из нескольких доменов. Измерение азимутальных зависимостей интенсивности ВГ (рисунок 14б) был проведен в точках, обозначенных соответствующим цветом на рисунке 14а. Согласно азимутальным зависимостям в пленке BST/(111)MgO проявляются 3 направления поляризации 180-градусных доменных областей. Направление поляризации в соседних областях составляет угол  $60^\circ$ .

Поскольку в экспериментах по возбуждению-зондированию зондирующее излучение фокусировалось в область диаметром 100 мкм, то результирующий сигнал ВГ является суммой сигналов от всех областей сегнетоэлектрика, находящихся в пятне фокусировки. За счет того, что в соседних доменах диэлектрическая поляризация направлена в противоположные стороны, в неполяризованном сегнетоэлектрике поляризация, обусловленная кристаллическим вкладом в ГВГ, стремится к нулю. Отличие от нуля всегда означает нескомпенсированность 180-



градусных доменов, причины которой могут быть самыми разными. В этом случае, несмотря на локальную нецентросимметричность сегнетоэлектрика, электроиндуцированный вклад может быть значительным на фоне скомпенсированного кристаллографического.

Согласно рисунку 14б, исследуемая пленка проявляет два существенно отличающихся кристаллографических вклада в ГВГ при азимутальном повороте образца на  $90^\circ$  относительно вектора поляризации  $E$  падающей волны. В дальнейшем эти различные азимутальные ориентации образца будем называть  $\alpha_E = 0^\circ$  и  $\alpha_E = 90^\circ$ .

Если вектор  $E$  падающей волны параллелен полярной оси  $\alpha_E = 0^\circ$  азимутальной зависимости (рисунок 14б), то интенсивность ВГ, усредненная по всем доменам, минимальна. Если вектор  $E$  падающей волны перпендикулярен полярной оси  $\alpha_E = 90^\circ$  азимутальной зависимости (рисунок 14б), то интенсивность ВГ, усредненная по всем доменам, максимальна. Эта информация будет использована при описании наблюдаемой в разделах 3.3 и 3.4 динамики нелинейно-оптического отклика.

### **3.3. Динамика сегнетоэлектрической поляризации пленок титаната бария стронция в поле терагерцового импульса**

Динамика нелинейно-оптического отклика от пленки титаната бария стронция была исследована методом терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования, описанным в главе 2.4.1. На рисунке 15а приведены зависимость интенсивности ВГ в пленке BST от времени задержки между терагерцовым и зондирующим оптическим импульсами, а также временной профиль электрического поля терагерцового импульса (рисунок 15б), полученный методом терагерцовой спектроскопии с временным разрешением, описание которого приведено в разделе 2.4.2. Соответствующие частотные спектры представлены на рисунке 15в.

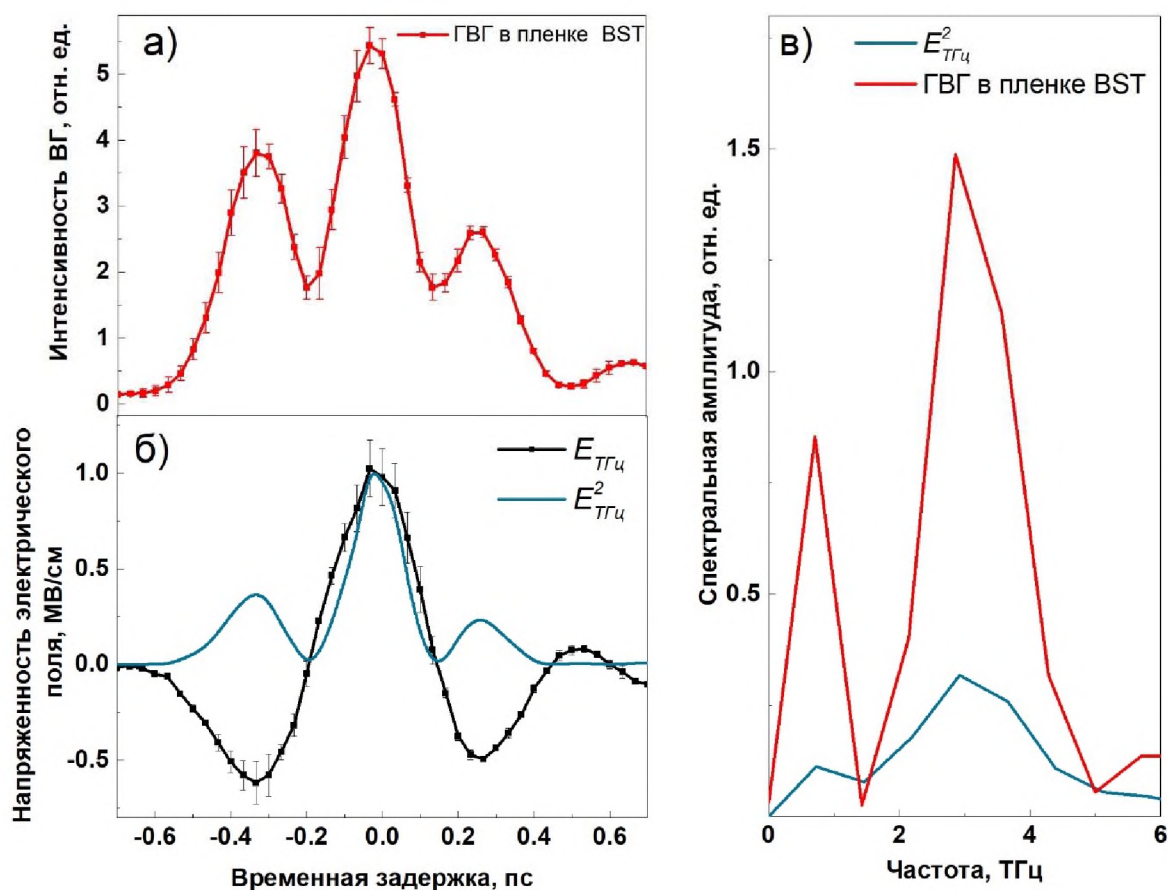


Рисунок 15. В пленке BST: а) временная зависимость интенсивности ВГ, индуцированной электрическим полем ТГц импульса; б) временная зависимость напряженности электрического поля и квадрата напряженности электрического поля ТГц импульса; в) частотные спектры квадрата напряженности электрического поля ТГц импульса и интенсивности ВГ.

На приведенных экспериментальных зависимостях азимутальная ориентация пленки BST относительно вектора  $E$  падающей оптической волны на фундаментальной частоте выбрана таким образом, чтобы кристаллографический вклад в ГВГ был минимален ( $\alpha_E = 0^\circ$ ). На рисунке 15 видно, что возбуждение терагерцовым импульсом пленки BST приводит к изменению сигнала ВГ по отношению к невозбужденному состоянию. В момент воздействия ТГц импульса максимумы интенсивности ВГ в образце совпадают с максимальными значениями напряженности электрического поля

ТГц импульса. В качестве временной задержки, соответствующей  $t_3=0$ , выбрано положение, при котором амплитуда электрического поля ТГц импульса достигает максимального значения. Тогда временные задержки для боковых пиков ТГц поля составляют  $t_3=\pm 0,3$  пс.

Для объяснения природы полученного нелинейно-оптического сигнала и воздействия на сегнетоэлектрический параметр порядка терагерцового импульса необходимо учесть поляризационные процессы, присущие сегнетоэлектрикам [132,133]. В общем случае, поляризация состоит из трех основных вкладов: ионного, электронного и ориентационного. Для твердых тел можно рассмотреть только первые два слагаемых в суммарную поляризацию [19]:

$$P = P_{\text{ион}} + P_{\text{эл}} \quad (22)$$

Первое слагаемое –  $P_{\text{ион}}$  обуславливается смещением ионов из положения устойчивого равновесия в кристаллической решетке. Второе –  $P_{\text{эл}}$ , проявляется в результате упругого смещения и деформации электронных оболочек атомов.

Рассмотрим эффект генерации второй оптической гармоники на примере centrosymmetric и неcentrosymmetric сред. Рассмотрим также величины вкладов в интенсивность ВГ ионной и электронной составляющей поляризации. В качестве образцов для сравнения были выбраны исследуемая пленка сегнетоэлектрика BST и объемные образцы кремния Si и арсенида галлия GaAs.

На рисунке 16 представлено сравнение нелинейно-оптического отклика, индуцированного электрическим полем терагерцового импульса в пленке BST, centrosymmetric кристалле Si и неcentrosymmetric GaAs.

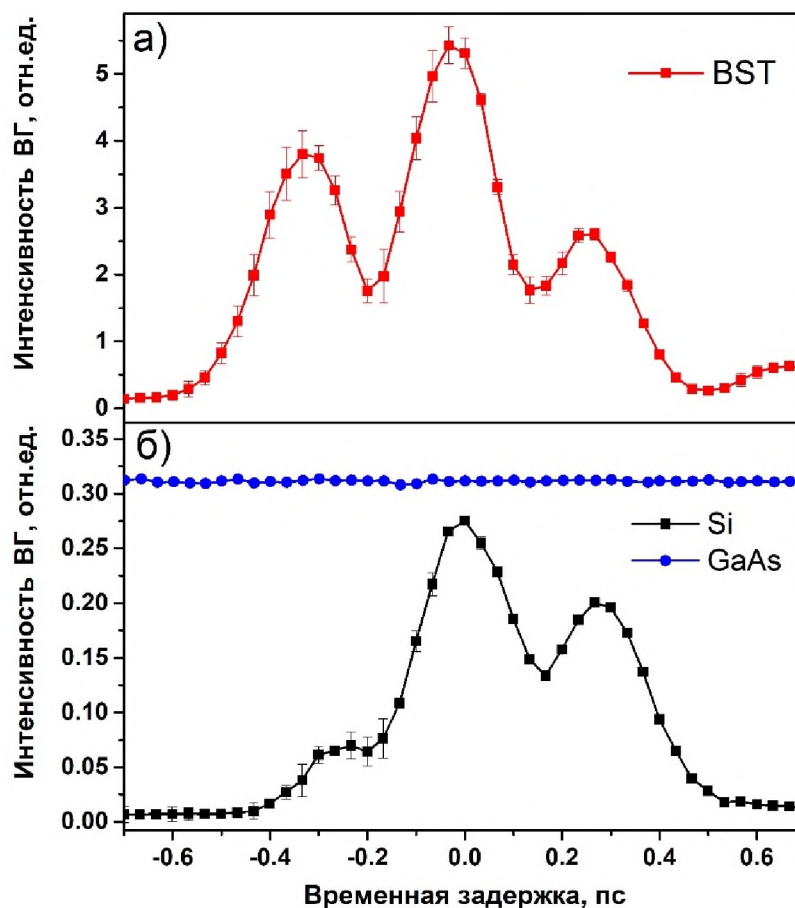


Рисунок 16. Интенсивности ВГ в а) пленке BST, б) кремнии и арсениде галлия во время воздействия ТГц импульса. Эксперименты для всех образцов проведены при одинаковых условиях.

На рисунке 16 видно, что качественно временные зависимости интенсивности ВГ пленке BST и Si имеют схожую форму. Однако интенсивность индуцированной ВГ в BST более чем на порядок превышает аналогичный сигнал в кремнии, полученный при одинаковых условиях возбуждения ( $E_{TГц} \sim 500$  кВ/см). Аналогичные измерения интенсивности ВГ в GaAs от времени задержки между ТГц и оптическим импульсами показали (рисунок 16), что в данном образце не наблюдается модуляция нелинейно-оптического сигнала электрическим полем ТГц импульса.

Рассмотрим более подробно нелинейную восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)}$ , ответственную за электроиндуцированную генерацию второй гармоники под действием внешнего электрического поля. Прежде всего,

важно уточнить, что излучаемая волна  $E^{(2\omega)}$  является второй гармоникой лишь приблизительно. В силу выполнения соотношения  $\Omega \ll \omega$ , где  $\Omega \sim 1$  ТГц, а  $\omega = 242$  ТГц, процесс сложения частот  $2\omega + \Omega \approx 2\omega$  даст следующий результат:

$$E^{(2\omega)} \approx E^{(2\omega+\Omega)} = \chi^{(3)} E^{(\Omega)} E^{(\omega)} E^{(\omega)} \quad (23)$$

где  $E(\Omega)$  – электрическое поле терагерцового импульса.

В таком случае поляризация на частоте второй оптической гармоники, возникающая в среде, индуцирована приложением внешнего электрического поля, имеет электродипольную природу и вызвана нарушением центральной симметрии вдоль оси, совпадающей с направлением поля:

$$\mathcal{P}_{\text{инд}}^{(2\omega)} = \chi^{(3)} E^{(\Omega)} E^{(\omega)} E^{(\omega)} \quad (24)$$

В рамках электродипольного приближения величину поляризации на частоте оптической ВГ нужно рассматривать как сумму кристаллографического и электроиндуцированного вклада:

$$\mathcal{P}^{(2\omega)} = \mathcal{P}_{\text{крист}}^{(2\omega)} + \mathcal{P}_{\text{инд}}^{(2\omega)} \quad (25)$$

Процесс генерации электроиндуцированной второй гармоники в сегнетоэлектриках можно описывать, не прибегая к микроскопической модели. Поле на частоте второй гармоники связано со статической диэлектрической поляризацией  $P_{cm}$  феноменологическим соотношением [111]:

$$E^{(2\omega)} \approx \chi^{(3)} : P_{cm} E^{(\omega)} E^{(\omega)} \quad (26)$$

В свою очередь, поляризация  $P_{cm}$  зависит от приложенного поля [134]:

$$P_{cm} = P_{cm}(E) = \sum_i N^+(E) p + \sum_i N^-(E) p \quad (27)$$

где –  $N(E)$  число зависящих от поля элементарных единиц кристалла (элементарных ячеек или доменов), поляризованных в положительном (+) или отрицательном (-) направлении;  $p$  – поляризация соответствующей единицы.

В случае ГВГ в centrosymmetric кристалле Si кристаллографический вклад в поляризацию запрещен согласно электродипольному приближению. В таком случае величина интенсивности ВГ будет определяться только слагаемым, обусловленным воздействием электрического поля ТГц импульса. При этом слабая, относительно пленки BST, модуляция сигнала ВГ в Si дает основание утверждать, что вклад в суммарную поляризацию обусловлен только электронной компонентой поляризации.

Ранее, генерация второй оптической гармоники в результате воздействия квазистатического или низкочастотного электрического поля была исследована в centrosymmetric материалах и, в частности, в кремнии [135]. Недавно был продемонстрирован эффект генерации ВГ в кремнии за счет электронного вклада на пикосекундном масштабе времени при воздействии интенсивных ТГц импульсов [136]. Также эффект генерации ВГ в centrosymmetric среде в результате воздействия электрического поля терагерцового импульса был обнаружен в оксиде никеля [137].

Для сравнения величин вкладов перейдем к рассмотрению сигнала ВГ в неcentrosymmetric арсениде галлия GaAs. Кристалл GaAs не обладает сегнетоэлектрическими свойствами и был выбран по причине сравнимой по величине квадратичной восприимчивости [138] с кристаллом титаната бария.

В наших экспериментах кристаллографический вклад GaAs в ГВГ по величине сопоставим с вкладом в пленке BST. Однако отсутствие регистрируемой модуляции электрическим полем связано со значительным преобладанием для данного материала величины кристаллографического вклада над величиной электроиндуцированного вклада. Поэтому можно заключить, что ГВГ при воздействии ТГц импульса в GaAs, по аналогии с

кремнием, демонстрирует электронный вклад в поляризацию, а нелинейная восприимчивость является электронной по своей природе.

Следует отметить, что, по нашим сведениям, в литературе нет упоминаний о наблюдении эффекта электроиндуцированной ГВГ в нецентросимметричных средах в условиях квазистатического электрического поля. Отсутствие этого эффекта подтверждается и нашими исследованиями для GaAs.

### **3.4. Экспериментальные исследования динамики нелинейно-оптического отклика при различных условиях возбуждения в тонкой пленке BST**

#### **3.4.1. Зависимости параметров сигнала оптической второй гармоники от величины напряженности электрического поля ТГц импульса**

Эксперименты по воздействию терагерцового излучения на пленку BST проводились при двух азимутальных ориентациях образца  $\alpha_E = 0^\circ$  и  $\alpha_E = 90^\circ$  относительно направления вектора  $E$  падающего оптического импульса. При постановке экспериментов различие в результатах для этих двух случаев ожидалось в связи с различными значениями интенсивности ВГ, измеренными в отсутствие внешних воздействий (рисунок 146).

Результат экспериментального исследования динамики интенсивности ВГ в пленке BST ( $\alpha_E = 90^\circ$ ) при различных величинах напряженности электрического поля ТГц импульса представлен на рисунке 17.

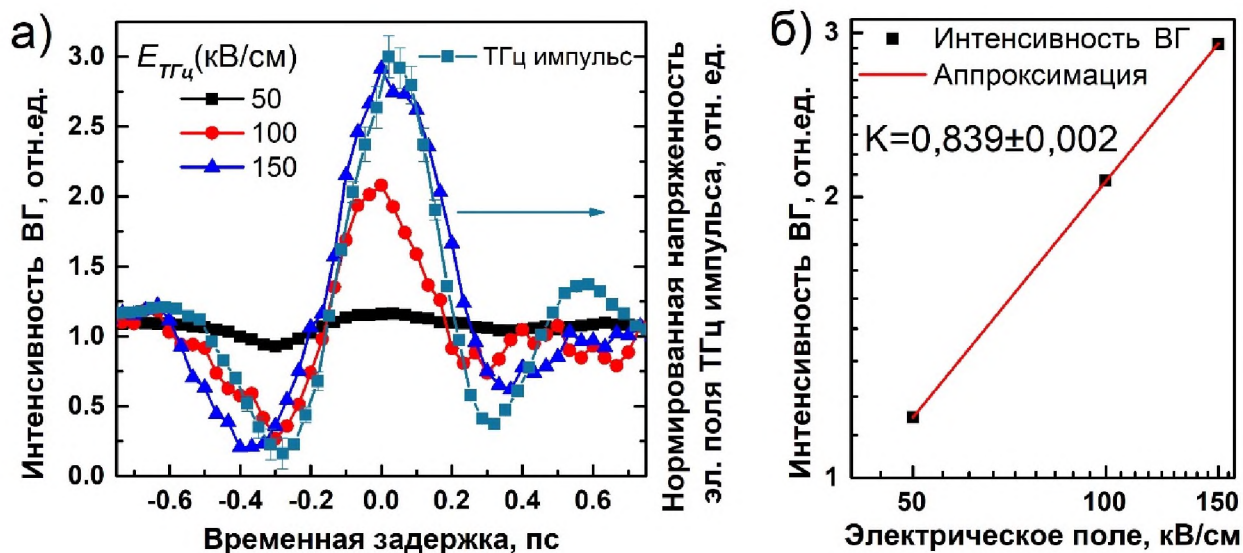


Рисунок 17. а) временная зависимость интенсивности ВГ в пленке BST ( $\alpha_E = 90^\circ$ ) при различных величинах напряженности электрического поля ТГц импульса и временной, профиль ТГц импульса; б) интенсивность ВГ от величины электрического поля ТГц импульса.

При отрицательной задержке (до начала действия ТГц импульса) интенсивность ВГ существенно отлична от нуля (значительна). Форма полученного в экспериментах НО сигнала повторяет профиль ТГц импульса (рисунок 17а). Интенсивность ВГ как мера сегнетоэлектрической поляризации, чувствительна к знаку напряженности электрического поля ТГц импульса и следует практически без запаздывания профилю ТГц импульса в пределах погрешности эксперимента.

Зависимость интенсивности ВГ в центральном максимуме от величины напряженности электрического поля (рисунок 17б) проявляет линейных характер.

Рассмотрим второй случай азимутальной ориентации образца ( $\alpha_E = 0^\circ$ ) относительно поляризации падающих оптической и терагерцовой волн (рисунок 18). При отрицательной задержке интенсивность ВГ близка к нулю.



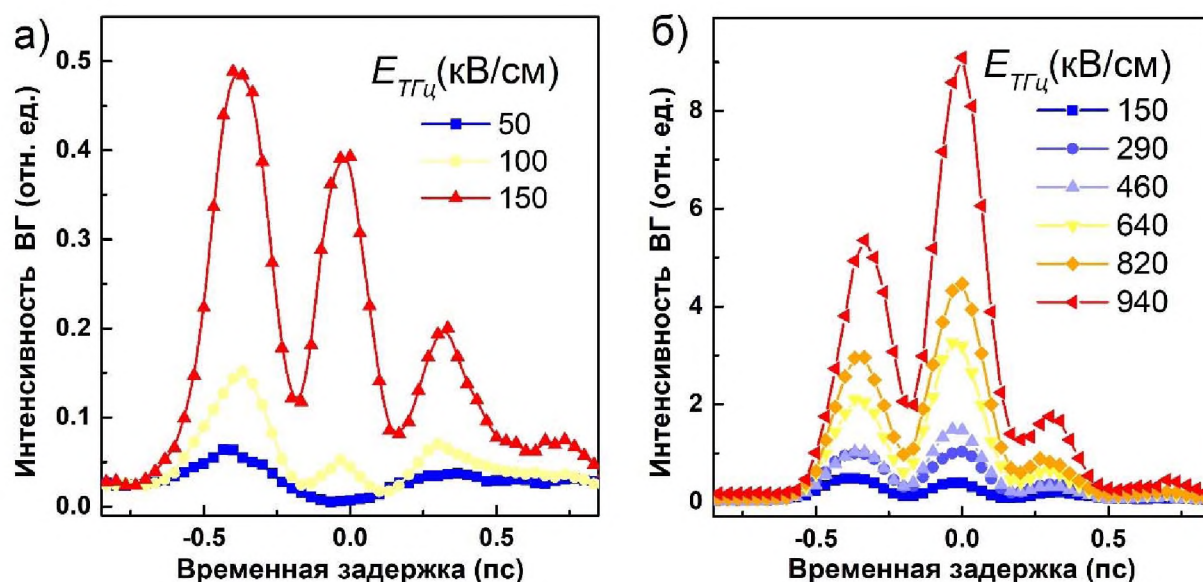


Рисунок 18. Временная зависимость интенсивности ВГ в пленке BST ( $\alpha_E = 0^\circ$ ) при различных величинах напряженности электрического поля ТГц импульса: а) в диапазоне 50 – 150 кВ/см; б) в диапазоне 290 – 940 кВ/см.

Временные формы сигнала второй оптической гармоники существенно различаются в зависимости от величины поля ТГц импульса (рисунки 18 а и б); качественно их можно разделить на две группы.

В первой группе – так же, как и на предыдущем рисунке, форма ВГ повторяет форму ТГц импульса (синяя кривая на рисунке 18а).

Во второй группе, в диапазоне напряженностей более 290 кВ/см (рисунок 18б), форма НО отклика повторяет форму квадрата ТГц импульса.

Кривые, соответствующие напряженностям поля в диапазоне 100 – 290 кВ/см (рисунок 18а), демонстрируют промежуточный случай между линейным и квадратичным поведением.

Для описания временной формы нелинейно-оптического отклика, наблюдаемого в экспериментах, необходимо более подробно рассмотреть слагаемые, входящие в выражение для интенсивности ВГ (21). Поскольку интенсивность ВГ пропорциональна квадрату поляризации, то с учетом выражения (25), результирующий сигнал ВГ при воздействии электрического

поля ТГц импульса будет пропорционален квадрату суммы кристаллографической  $\mathcal{P}_{\text{крист}}^{(2\omega)}$  и ТГц-индуцированной  $\mathcal{P}_{\text{инд}}^{(2\omega)}$  поляризации. Тогда выражение для интенсивности ВГ запишется в виде:

$$I^{(2\omega)}(E^{(\Omega)}) \propto (\mathcal{P}^{(2\omega)})^2 \propto (\chi^{(2)})^2 + 2\chi^{(2)}\chi^{(3)}E^{(\Omega)} + (\chi^{(3)}E^{(\Omega)})^2 \quad (28)$$

Первое слагаемое в выражении (28) описывает только кристаллографический вклад в ВГ, тогда как второе и третье слагаемые зависят от величины внешнего электрического поля  $E(\Omega)$ , в данном случае терагерцового.

В области относительно малых электрических полей, либо сильного кристаллографического вклада ( $\alpha_E = 90^\circ$ ) происходит интерференция двух источников НО сигнала, независимого и линейно зависящего от поля, а именно первого и второго слагаемого в уравнении (28). В таком случае результирующий НО сигнал повторяет временной профиль ТГц импульса, что показано на рисунках 17 и 18а.

При увеличении напряженности электрического поля ТГц импульса вкладами кристаллографической и линейно зависящей от поля составляющих в ВГ можно пренебречь на фоне быстрорастущего третьего слагаемого. Форма НО отклика в таком случае следует квадрату профиля терагерцового импульса.

Таким образом, полученные в эксперименте временные формы НО отклика при воздействии поля ТГц импульса хорошо описываются уравнением (28).

Рассмотрим более подробно зависимость интенсивности ВГ от поля ТГц импульса в широком диапазоне значения поля. На рисунке 19 представлена зависимость интенсивности ВГ, измеренной в центральном максимуме ( $t_3=0$ ) от величины напряженности электрического поля терагерцового импульса в пленке BST при азимутальной ориентации образца  $\alpha_E = 0^\circ$ .

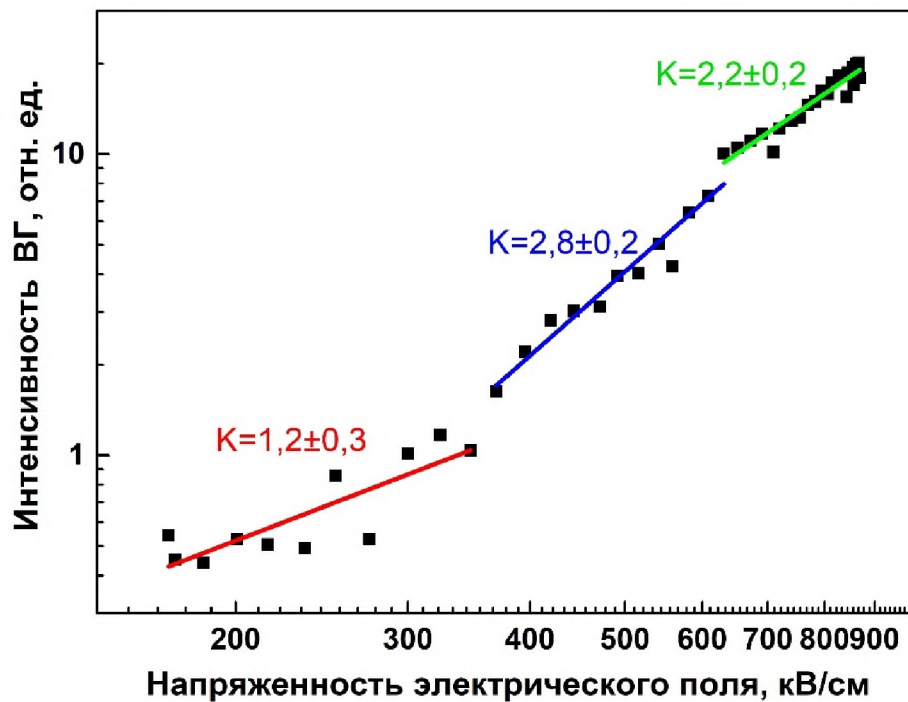


Рисунок 19. Зависимость интенсивности ВГ при  $t_3=0$  в диапазоне величин напряженности электрического поля ТГц импульса 0,15– 0,9 МВ/см.

На рисунке 19 видно, что данная экспериментальная зависимость в целом демонстрирует существенно нелинейную зависимость (на графике, построенном в логарифмическом масштабе шкал, степенные зависимости изображаются прямыми). Поскольку качественно временные формы интенсивности ВГ повторяют либо форму импульса, либо форму квадрата импульса, естественно попытаться выделить области линейной и квадратичной зависимостей. Действительно, такие области существуют: первая в диапазоне полей менее 350 кВ/см проявляет линейную зависимость (коэффициент угла наклона  $K = 1,2 \pm 0,3$ ), вторая – квадратичную ( $K = 2,2 \pm 0,2$ ) в диапазоне более 600 кВ/см. Однако, область 350-600 кВ/см демонстрирует сильную нелинейную зависимость ( $K = 2,8 \pm 0,2$ ).

Так линейная и квадратичная зависимости интенсивности ВГ согласуются с формулой (28) в области слабых и сильных электрических полей, соответственно. В тоже время кубическая зависимость величины интенсивности ВГ не может быть объяснена уравнением (28), что может

свидетельствовать о сильной нелинейной динамике, индуцированной воздействием высоких напряженностей поля ТГц импульса.

Результат исследования воздействия экстремально сильных терагерцовых импульсов с напряженностями электрического поля до 23,2 МВ/см на динамику НО отклика в пленке BST представлен на рисунке 20. Для удобства отображения графики разнесены на постоянную величину.

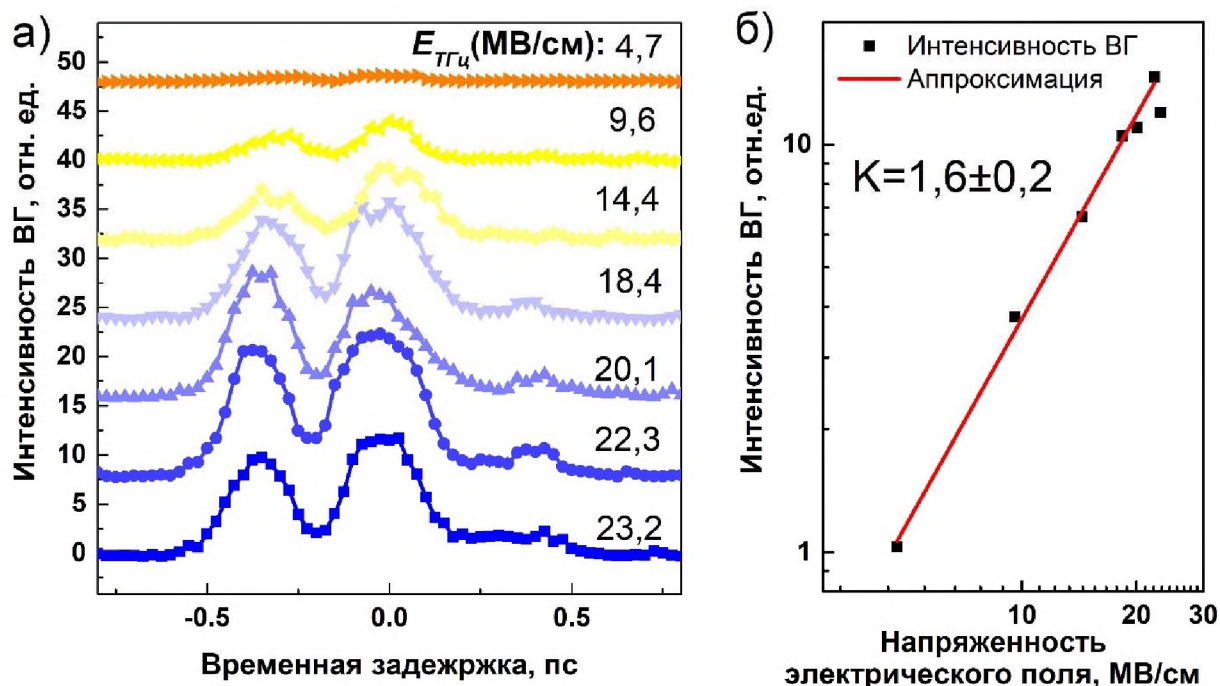


Рисунок 20. а) временная зависимость интенсивности ВГ в пленке BST при различных величинах напряженности электрического поля ТГц импульса (в диапазоне 4,7-23,2 МВ/см). б) зависимость интенсивности ВГ при  $t_s=0$  в диапазоне величин напряженности электрического поля ТГц импульса 4,7-23,2 МВ/см.

При дальнейшем увеличении напряженности поля временная зависимость сигнала ВГ (рисунок 20а) продолжает повторять квадратичную зависимость формы возбуждающего терагерцового импульса в результате преобладания третьего слагаемого в уравнении (28). Однако, величина интенсивности ВГ (рисунок 20б) проявляет близкую к квадратичной, но уже заметно меньшую зависимость от величины поля ( $K=1,6 \pm 0,2$ ). Такое

поведение может свидетельствовать о насыщении поляризации при воздействии столь высоких напряженностей полей.

### 3.4.2. Температурная зависимость интенсивности ВГ в пленке BST

На рисунке 21 представлены зависимость нелинейно-оптического отклика, индуцированного действием ТГц-импульса на пленку BST, от температуры, а также частотные спектры, полученные путем применения Фурье-преобразования производных временных форм.

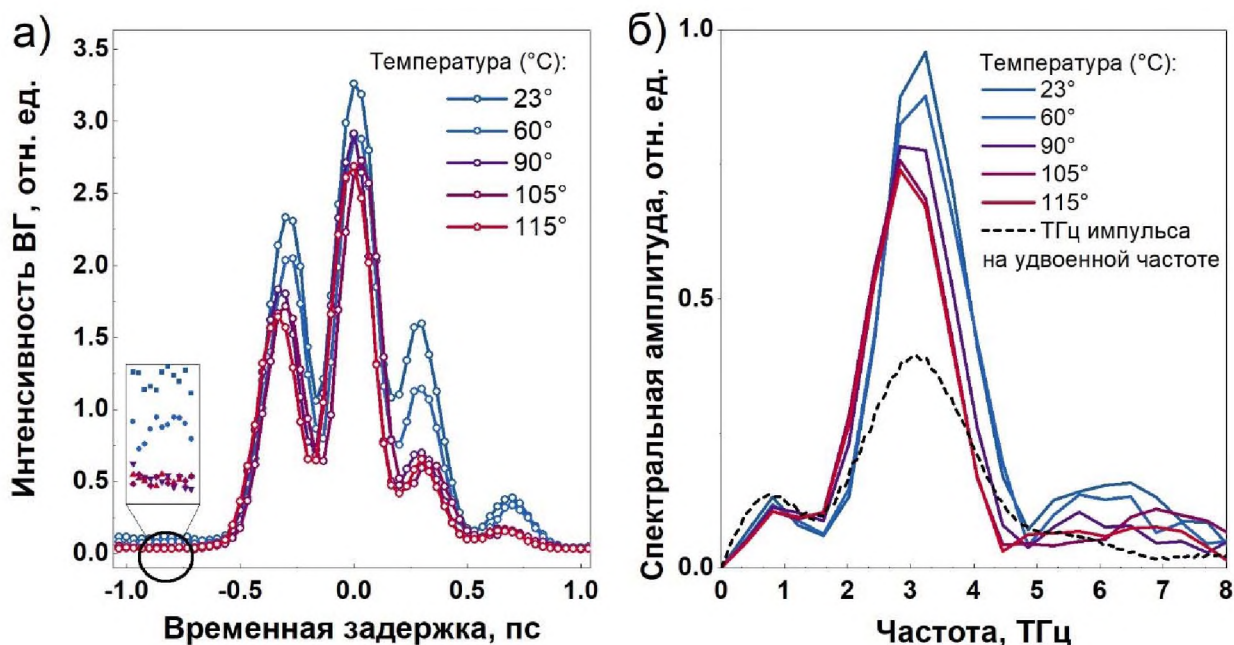


Рисунок 21. а) температурная зависимость интенсивности ВГ в пленке BST под действием ТГц-импульса, б) частотный спектр нелинейно-оптического отклика и спектр ТГц-импульса на удвоенной частоте [139].

Представленные экспериментальные результаты получены при величине напряженности электрического поля ТГц импульса порядка 600 кВ/см, при которой временные формы интенсивности ВГ повторяют квадрат формы ТГц импульса. Видно, что при увеличении температуры происходит уменьшение как ТГц-индуцированного сигнала ВГ, так и величины

интенсивности ВГ от невозбужденного образца. Так же наблюдается небольшое уменьшение частоты индуцированного сигнала ВГ.

Рассмотрение временной динамики интенсивности ВГ, а следовательно, и сегнетоэлектрической поляризации, можно разделить на два случая: до воздействия ТГц-импульса и в момент воздействия максимальной напряженности электрического поля ТГц-импульса.

Выражение для электроиндуцированного сигнала ВГ в случае высокой напряженности поля ТГц импульса можно упростить до вида:

$$I^{(2\omega)}(E^{(\Omega)}) \propto (\chi^{(3)}E^{(\Omega)})^2 \propto (\mathcal{P}^{(2\omega)}(E^{(\Omega)}))^2 \quad (29)$$

Максимальное значение индуцированной внешним электрическим полем поляризации  $\mathcal{P}_{\text{макс}}^{(2\omega)}$  на частоте ВГ будет соответствовать моменту времени  $t_3 = 0$  пс, остаточная поляризация  $\mathcal{P}_0^{(2\omega)}$  - относительной задержке  $t_3 = -1$  пс, а их величина будет пропорциональна квадратному корню интенсивности ВГ:

$$\mathcal{P}_{\text{макс}} = \sqrt{I^{2\omega}(t_3 = 0 \text{ пс})} \quad (30)$$

$$\mathcal{P}_0 = \sqrt{I^{2\omega}(t_3 = -1 \text{ пс})} \quad (31)$$

Температурная зависимость квадратного корня величины интенсивности второй гармоники, как меры сегнетоэлектрической поляризации, согласно выражениям (17) и (18) представлена на рисунках 22 а и б.

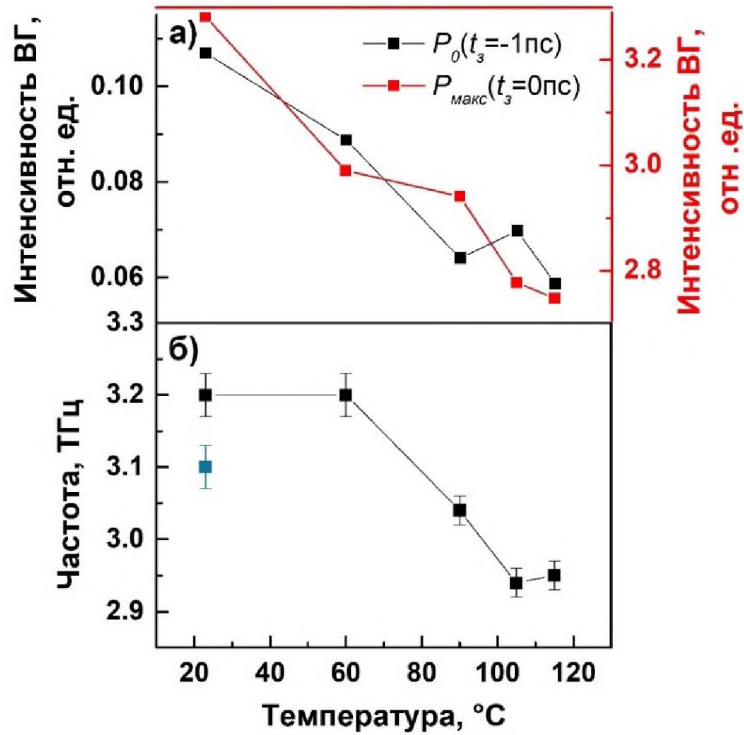


Рисунок 22. а) зависимость интенсивности ВГ от температуры в отсутствие ТГ-импульса (черная кривая) и в максимуме интенсивности (красная кривая), б) зависимость центральной частоты нелинейно-оптического отклика от температуры и центральная частота квадрата падающего ТГц импульса.

Из рисунка 22 видно, что величина остаточной поляризации  $\mathcal{P}_0^{(2\omega)}$  и максимальной индуцированной поляризации  $\mathcal{P}_{\text{макс}}^{(2\omega)}$  монотонно убывает с увеличением температуры. Также с увеличением температуры происходит небольшое уменьшение частоты вынужденных колебаний  $\Omega_0$ . Сдвиг  $\Omega_0$  в область более низкой частоты сильно превышает величину среднего квадратического отклонения ошибки измерения, но намного меньше ширины максимумов.

Уменьшение частоты вынужденных колебаний с увеличением температуры, а также их интенсивности характерно для полярных колебаний в сегнетоэлектрике. В частности, измерения комбинационного рассеяния в пленке BST/(111)MgO показали [87], что при увеличении температуры

наблюдалась линейная температурная зависимость квадрата частоты мягкой моды, свойственная для фазового перехода типа «смещение». Характерное уменьшение частоты происходило вплоть до температуры в 100°C, что согласуется с наблюдением полярного колебания, полученного измерениями комбинационного рассеяния, вплоть до температур 360–380К [87].

### 3.5. Моделирование динамики сегнетоэлектрической поляризации в пленке BST

Динамические процессы, происходящие в сегнетоэлектрике при воздействии на него внешних электрических полей, могут быть рассчитаны в рамках модели Ландау-Халатникова [140]. Уравнение для поляризации записывается в виде [141]:

$$\frac{\kappa^2}{\varepsilon_0} \frac{d^2 P}{dt^2} + \frac{\gamma \kappa^2}{\varepsilon_0} \frac{dP}{dt} = -\frac{\partial F}{\partial P} + E \quad (32)$$

где  $\kappa$  – коэффициент, содержащий зарядовое и массовое число колебательной моды,  $\gamma$  – коэффициент затухания,  $E$  – внешнее электрическое поле, которое в общем случае может быть направлено в произвольном направлении  $E = (E_x, E_y, E_z)$ . Для последующего моделирования динамики поляризации в пленке BST значения параметров  $\kappa$  и  $\gamma$  в диапазоне значений согласно работе [142].

Для начала запишем термодинамический потенциал, минимумы которого соответствуют равновесным состояниям поляризации эпитаксиальной тонкой пленки на подложке. Известно, что термодинамический потенциал тонкой пленки основывается на термодинамическом потенциале объемного образца [143] с учетом действующих на пленку напряжений со стороны подложки. При исследовании пленки сегнетоэлектрика BST с заданным стехиометрическим составом, проявляющей фазовый переход первого рода, необходимо расширить модель путем использования членов четвертого и более высоких порядков для



корректного описания состояния поляризации [144]. Тогда, согласно феноменологической теории Ландау-Девоншира-Гинзбурга, термодинамический потенциал для твердого раствора  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  может быть записан в виде [145]:

$$F = \frac{\alpha_2}{2}P^2 + \frac{\alpha_4}{4}P^4 + \frac{\alpha_6}{6}P^6 + \frac{\alpha_8}{8}P^8 - EP \quad (33)$$

Поляризация  $P^2$  может быть разложена на проекции ортов исходной кубической элементарной ячейки:

$$P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2 \quad (34)$$

Для дальнейших расчетов значения коэффициентов  $\alpha_4$ ,  $\alpha_6$  и  $\alpha_8$  были взяты из работы [145]. Зависящая от температуры константа  $\alpha_2$  задается уравнением [146]:

$$\alpha_2 = 4,791 \times 10^5 (T - T_c) - 0,857 \times 10^{10} u_m \quad (35)$$

где  $u_m$  – вынужденная деформация пленки [89].

В действительности поляризация определяется совокупностью различных колебаний кристаллической решетки. Поскольку поляризация определяется как  $P = qNx$ , где  $N$  – число осцилляторов в единице объема,  $x$  – смещение атома из положения равновесия и  $q$  – величина заряда, то можно перейти к уравнению движения одного выбранного иона, смещение которого относительно исходной centrosymmetric ячейки обуславливает появление спонтанной поляризации [147]. В результате можно непосредственно выразить временную эволюцию электрической поляризации в зависимости от параметров потенциала и электрического поля ТГц импульсов. В таком случае необходимо рассматривать не амплитуду модуляции электрической поляризации, а амплитуды смещения атомов. Далее этот подход будет использоваться для расчета временного отклика ГВГ,

обусловленной динамикой кристаллической решетки пленки BST, при воздействии электрического поля ТГц импульса.

В эксперименте внешним электрическим полем являлось поле терагерцового импульса, модельную зависимость которого представим в виде:

$$E_{\text{ТГц}}(t) = A \exp\left(\frac{-4(t-t_0)^2}{\tau^2}\right) \text{sinc}(2\pi t + \varphi) \quad (36)$$

где  $A$  – амплитуда поля,  $\tau$  – ширина импульса,  $t_0$  – начальное положение и  $\varphi$  – начальная фаза.

Временной профиль ТГц импульса, заданный этой формулой, качественно совпадает с временным профилем терагерцового импульса, используемого в эксперименте. (рисунок 23а); также совпадают и их частотные спектры (рисунок 23б). Напряженность электрического поля ТГц импульса интегрируется в нуль, как того требуют уравнения электродинамики для электромагнитного импульса.

Для простоты описания ограничимся случаем, когда внешнее электрическое поле ориентированно в направлении, параллельном вектору спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике, т.е. имеет проекцию на соответствующую ось элементарной ячейки  $P_x$ .

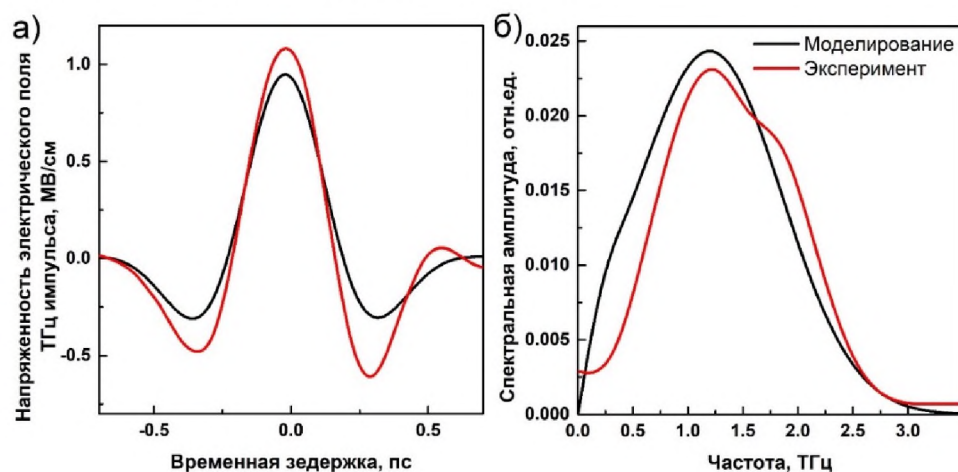


Рисунок 23. Сравнение временного профиля (а) и частотного спектра (б) терагерцового импульса, используемого в эксперименте и моделировании.

Выбрав в качестве базиса одну элементарную ячейку сегнетоэлектрика, будем рассматривать изменение поляризации как смещение иона титана из положения равновесия одного из минимумов сегнетоэлектрической потенциальной ямы. Подставив в выражение (32) соответствующие значения для потенциальной энергии и внешнего поля (рисунок 24), можно получить два принципиально различных поведения движения атома титана в сегнетоэлектрической потенциальной яме. Рассмотрим подробнее оба крайних случая.

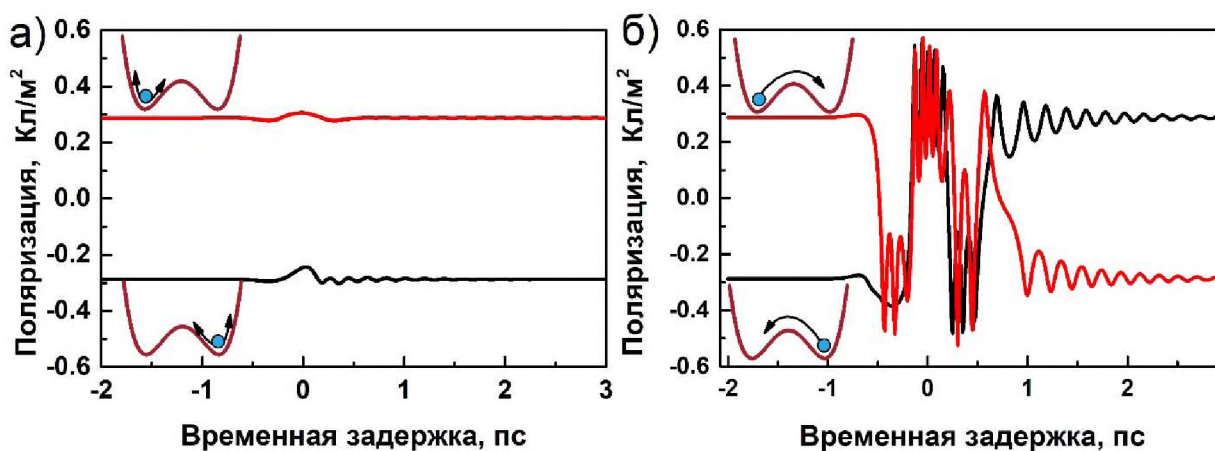


Рисунок 24. Модель динамики сегнетоэлектрической поляризации при воздействии терагерцового импульса при малом (а) и большом (б) значениях напряженности электрического поля.

Поскольку поле терагерцового импульса является квазипериодичным (в пределах 1-1,5 периодов), то ион находится под действием квазипериодичной вынуждающей силы и может совершать вынужденные колебания в соответствии с ее направлением и величиной. Важно отметить, что для атомов, находящихся в противоположных начальных положениях, заданная квазипериодичная форма импульса будет также воздействовать по-разному, в результате чего будут наблюдаться различные решения.

При малых амплитудах напряженности электрического поля ТГц импульса (рисунок 24а) переключения поляризации, т.е. переброса атома титана из одного положения равновесия в другое, не наблюдается. Ионы,

находящиеся в положительных и отрицательных ямах, колеблются вблизи своих положений равновесия.

Чтобы переориентировать поляризацию решетки, амплитуда когерентных колебаний должна быть достаточно большой, чтобы преодолеть потенциальный барьер между двумя устойчивыми состояниями поляризации. При больших амплитудах поля наблюдается динамическое переключение поляризации с дальнейшей релаксацией к одному из положений равновесия (рисунок 24б). В этом режиме также возможно несколько вариантов развития колебательной динамики. Так поле короткого импульса после окончания его воздействия приводит к свободным колебаниям поляризации, которые в зависимости от величины поля и коэффициента затухания могут релаксировать как в начальное, так и противоположное положение минимума двухъямного потенциала (рисунок 25). Однако, при исследовании методом генерации ВГ разница между двумя этими ситуациями в наблюдаемых временных формах неразличима.

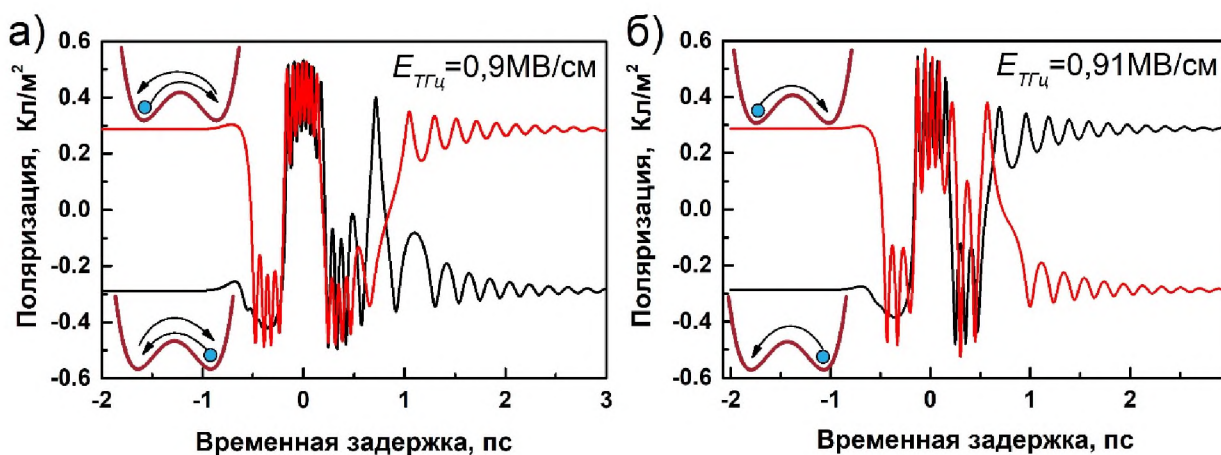


Рисунок 25. Динамика поляризации при воздействии ТГц импульса для близких значений электрического поля а) 0,9 и б) 0,91 МВ/см.

В то же время по завершении воздействия возбуждающего импульса возможен третий случай развития колебательной динамики. Так, при некоторых значениях напряженности поля релаксация поляризации к

противоположному состоянию происходит только для одного атома (рисунок 26). Наблюдаемая при этом динамика сигнала ВГ, более подробно рассмотренная ниже, должна проявлять форму, изображенную на рисунке 26. Однако в эксперименте таких временных форм сигнала ВГ не наблюдалось. Это может быть объяснено фактом наличия множества полярных областей, находящихся в пятне фокусировки терагерцового и оптического излучения, и соответствующим усреднением сигнала ВГ. В результате интерференции сигналов от различных областей, ориентированных согласно рисунку 146, интенсивность ВГ по завершении ТГц импульса будет обращаться в ноль.

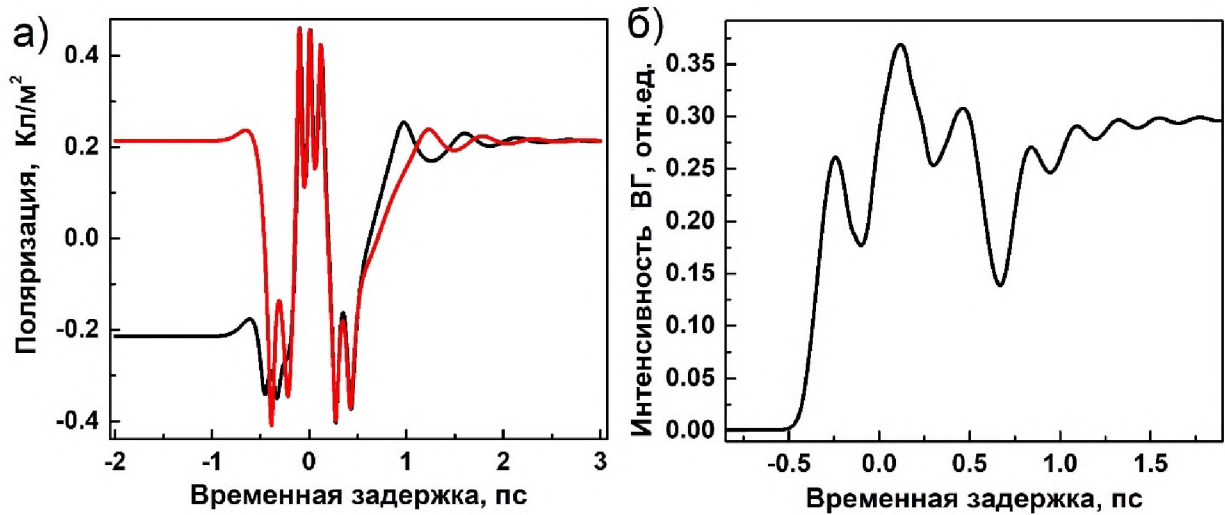


Рисунок 26. а) динамика поляризации для случая переключения только одного состояния, б) соответствующая временная зависимость интенсивности ВГ.

В то же время варьирование параметров  $\kappa$  и  $\gamma$  в уравнении (32) в пределах двух порядков не приводило к существенному различию динамических зависимостей поляризации и интенсивности ВГ (рисунок 27), в отличие от значений коэффициентов в разложении плотности свободной энергии.

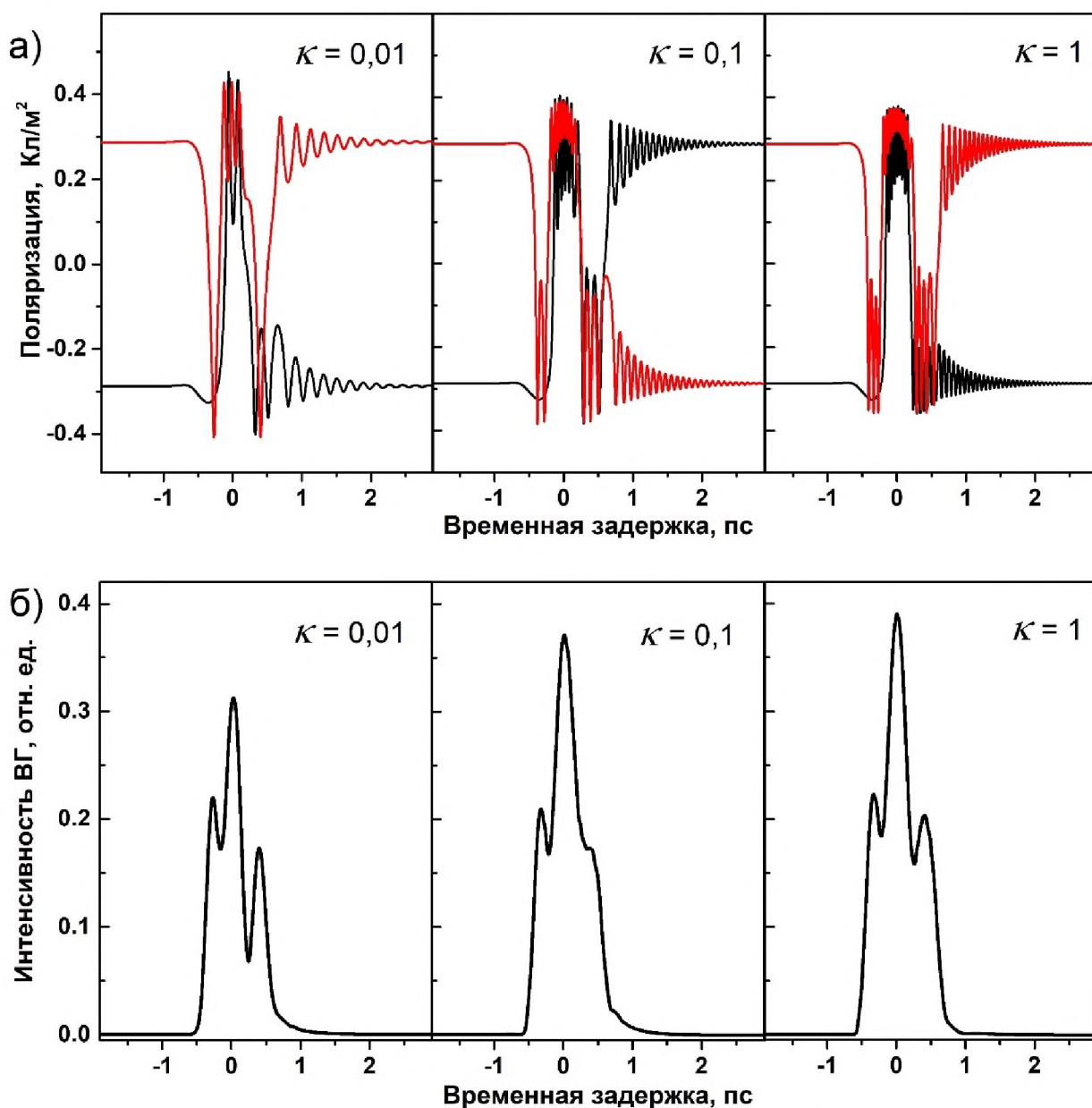


Рисунок 27. Сравнение временного отклика модуляции поляризации (а) и интенсивности ВГ (б) при относительном изменении  $\kappa$  в пределах двух порядков.

Перейдем к описанию наблюдаемой динамики поляризации в сегнетоэлектрике в результате такого динамического переключения поляризации. Генерация ВГ в структуре BST/MgO(111) требует дополнительного уточнения. Пленка BST(111) содержит три области 180 градусных доменов (глава 3.2) схематично изображенных на рисунке 28. Вектор поляризации, обозначенный маленькими стрелками, для трети таких

доменов будет параллелен направлению приложенного электрического поля терагерцового импульса (большая стрелка). Оставшаяся часть доменных областей будет иметь угол, составляющий 120 градусов между направлением вектора поляризации в этих доменах и направлением электрического поля терагерцового импульса. Размер домена [134] намного меньше диаметров возбуждающего и зондирующего пучков в области фокусировки, используемых в эксперименте. Следовательно, необходимо рассматривать суммарный вклад в НО сигнал от всех доменных областей, согласно формуле (27).

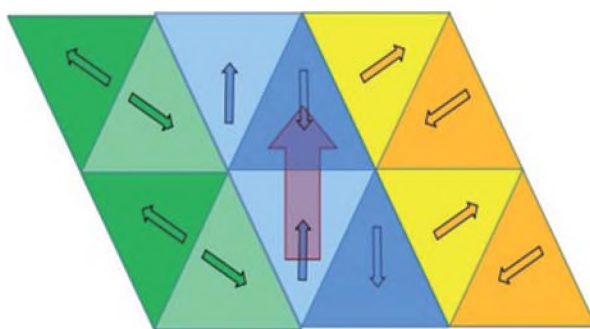


Рисунок 28. Схематическое изображение доменной структуры и направление поля ТГц (большая стрелка), маленькие стрелки показывают направление поляризации в каждом домене [139].

До возбуждения домены почти взаимно компенсируют друг друга. Не скомпенсированные домены до воздействия терагерцового импульса дают ненулевой сигнал. 120-градусная часть доменов будет входить в уравнения динамики коэффициентом, уменьшающим влияние электрического поля ТГц импульса в соответствии с проекцией  $\cos(120^\circ)=0,5$  и, соответственно, уменьшать в 0,5 раз результирующее значение интенсивности ВГ.

Нелинейность уравнения, различные начальные условия, а также уменьшение внешней силы приводят к сильно отличающимся решениям. Как результат для двух начальных положений атомов в элементарной ячейке  $P^+(t)$  и  $P^-(t)$  существует 6 начальных условий ( $i=6$ ):

$$\begin{cases} P_1(t=0) = P_0, P_2(t=0) = -P_0, \\ P_{3,5}(t=0) = P_0, P_{4,6}(t=0) = -P_0, \end{cases} \quad (37)$$

Интенсивность ВГ пропорциональна квадрату электрического поля и пропорциональна поляризации:

$$I^{2\omega}(t) \propto P(t) = \sum_i P_i \quad (38)$$

где суммирование происходит по доменам, входящим в область, освещенную зондирующим импульсом.

В отличие от математического моделирования сигнала ВГ в реальном эксперименте временное разрешение, обусловленное длительностью зондирующего импульса, ограничивало обнаружение высокочастотных колебаний, полученных при расчетах. Использование усреднения функцией Гаусса по двадцати точкам при временном шаге в 5 фс позволило сгладить формы смоделированного сигнала ВГ и приблизить их к наблюдаемым в эксперименте. На рисунке 29 представлено сравнение сигнала ВГ, восстановленного из динамики поляризации согласно формуле (38), и его усреднения функцией Гаусса. Дальнейшее моделирование временных форм сигнала ВГ будет происходить с использованием аналогичного усреднения.

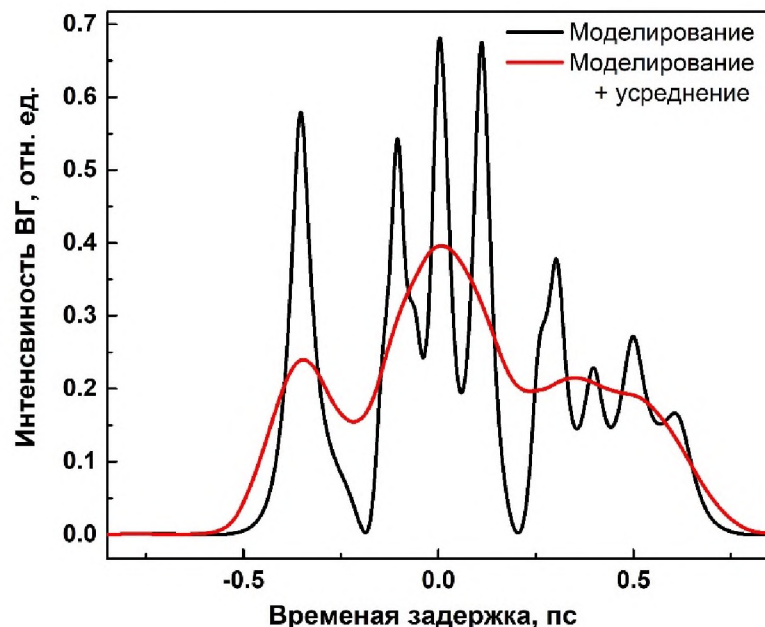




Рисунок 29. Модель формы НО сигнала и его усреднение функцией Гаусса.

Полученные согласно уравнению (38) временные зависимости интенсивности ВГ от величины приложенного электрического поля ТГц импульса представлены на рисунке 30.

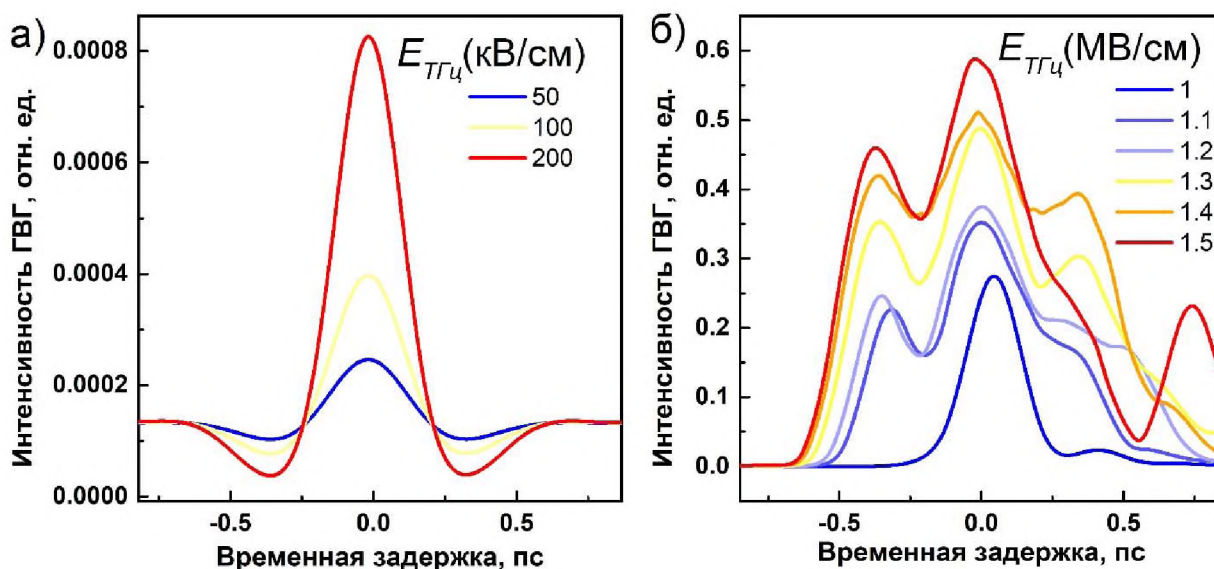


Рисунок 30. Интенсивность ВГ, смоделированная путем решения уравнения (38) в диапазоне а) малых и б) высоких напряженностей электрического поля ТГц импульса.

Представленные зависимости имеют явное сходство с наблюдаемыми в эксперименте временными формами сигнала ВГ в момент воздействия ТГц импульса, и также могут быть описаны уравнением (28).

Так, в области слабых полей (рисунок 30а) на фоне небольшой величины когерентной части поляризации наблюдается модуляция сигнала ВГ, форма которой следует временному профилю терагерцового импульса. В области сильных ТГц полей (рисунок 30б) вклад когерентной части поляризации в суммарный вклад сигнала ВГ становится незначителен и, следовательно, форма НО отклика следует квадратичной зависимости временного профиля ТГц импульса.

Наблюдение за максимумом интенсивности ВГ ( $t_s=0$  пс) смоделированного сигнала демонстрирует три участка наклона, по аналогии с наблюдаемым в эксперименте (рисунок 31). Участок с линейной и квадратичной зависимостью ВГ от величины напряженности поля, по аналогии с экспериментально полученными данными, отражает форму НО сигнала и характеризуется преобладанием того или иного слагаемого в выражении (28). Участок, демонстрирующий сильно ангармоническую зависимость, развивается в диапазоне напряженностей электрического поля 0,3-0,6 МВ/см для экспериментальной зависимости и 0,4-0,9 МВ/см для теоретической.

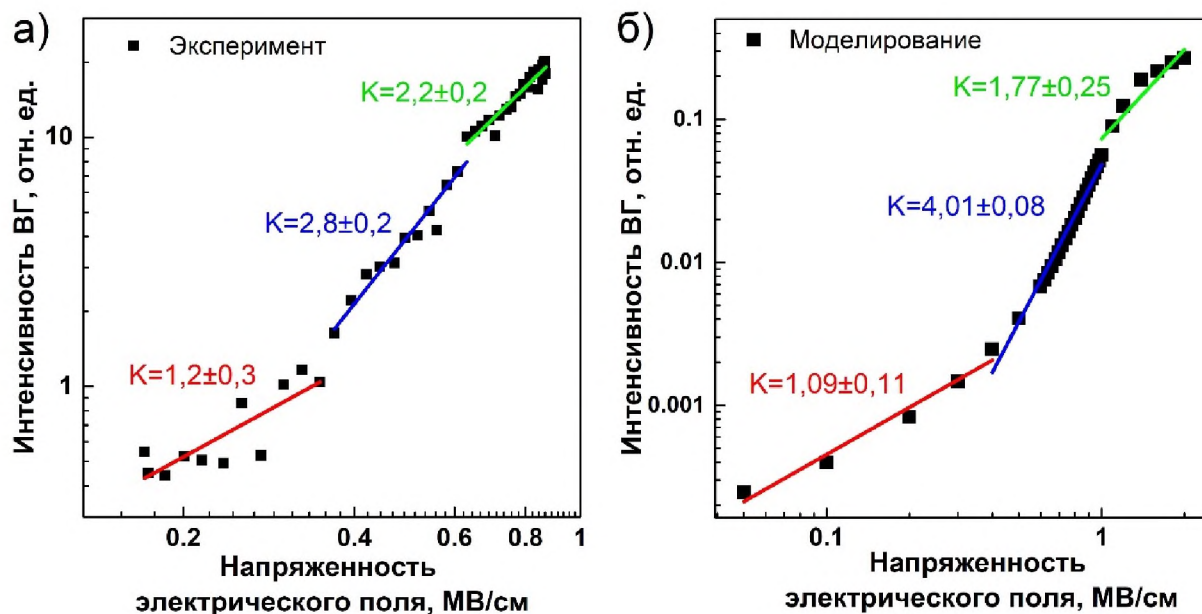


Рисунок 31. Интенсивность сигнала ВГ в центральном максимуме ( $t_s=0$ ) от величины напряженности электрического поля ТГц импульса полученная (а) экспериментально, (б) путем моделирования.

Сильная нелинейная зависимости сигнала ВГ может быть связана моментом переключения сегнетоэлектрической поляризации, когда атом, находящийся в одном из минимумов потенциальной ямы, в результате воздействия электрического поля ТГц импульса, переходит в противоположный минимум потенциальной ямы. Тогда, даже небольшое

воздействие электрического поля, при преодолении потенциального барьера атомом, будет приводить к его дальнейшему ускоренному движению в сторону противоположного локального минимума энергии (рисунок 32).

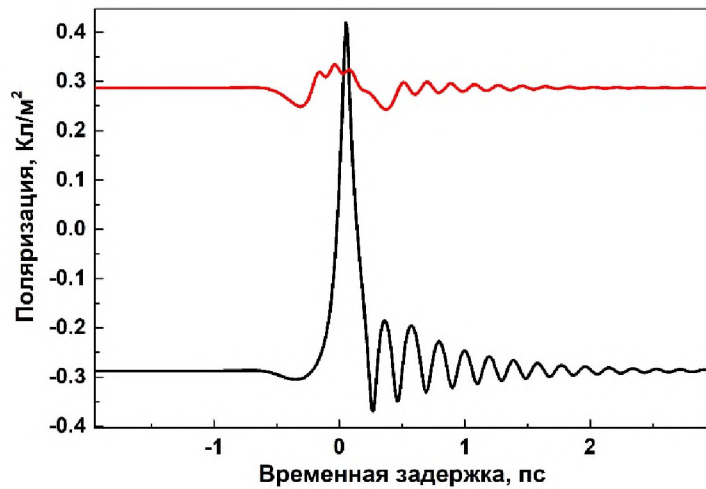


Рисунок 32. Динамика сегнетоэлектрической поляризации в момент переключения.

Временная форма НО сигнала (рисунок 33) в таком случае будет напоминать квадратичную зависимость формы ТГц импульса, но в тоже время демонстрировать резкое возрастание интенсивности ВГ в момент воздействия пикового значения поля ( $t_s=0$  пс).

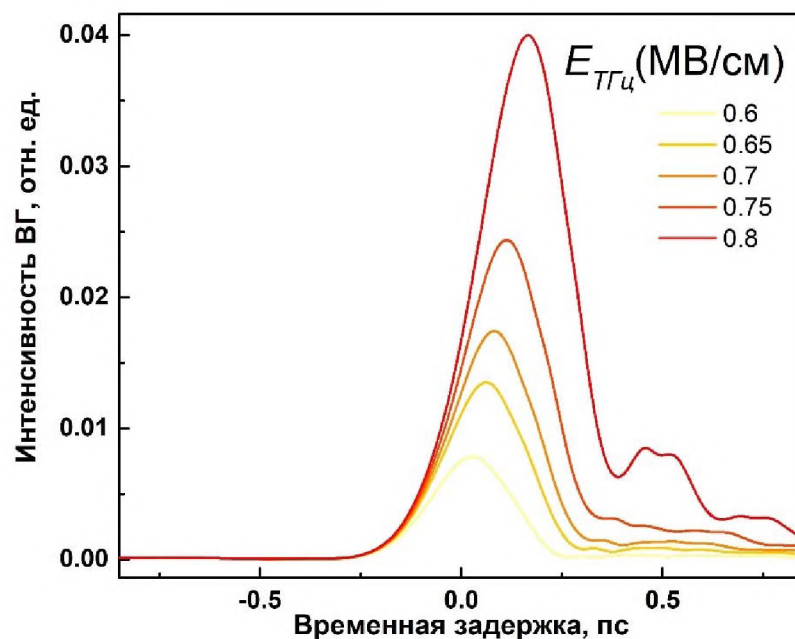


Рисунок 33. Моделирование динамики НО отклика в области величин напряженности электрического поля ТГц импульса, приводящих к переключению поляризации.

Моделирование температурных зависимостей интенсивности ВГ, а также частотный спектр полученных временных форм, представлен на рисунке 34.

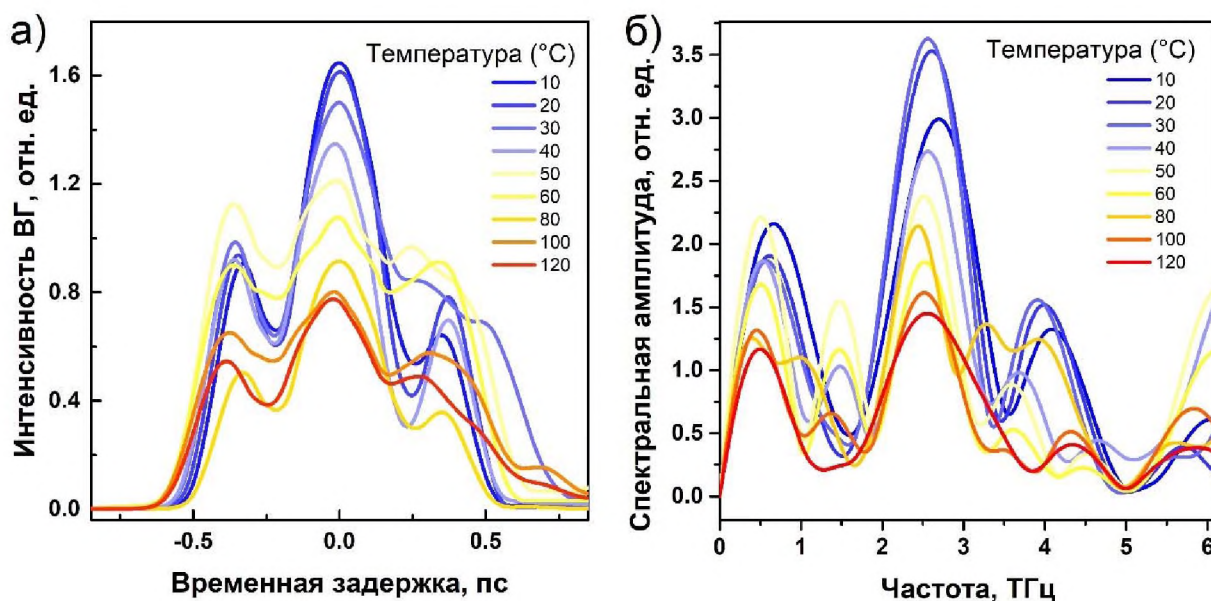


Рисунок 34. Моделирование температурных зависимостей: а) временных форм сигнала ВГ, б) частотного спектра.

Моделирование температурных зависимостей НО отклика проводилось в области высоких напряжений электрического поля ТГц импульса, что приводило к квадратичной зависимости сигнала ВГ от профиля ТГц импульса. Интенсивности ВГ как в отсутствии ТГц поля (рисунок 35б), так и в момент воздействия его пиковой напряженности (рисунок 35а), уменьшаются при приближении к температуре фазового перехода и продолжают уменьшаться при его преодолении.

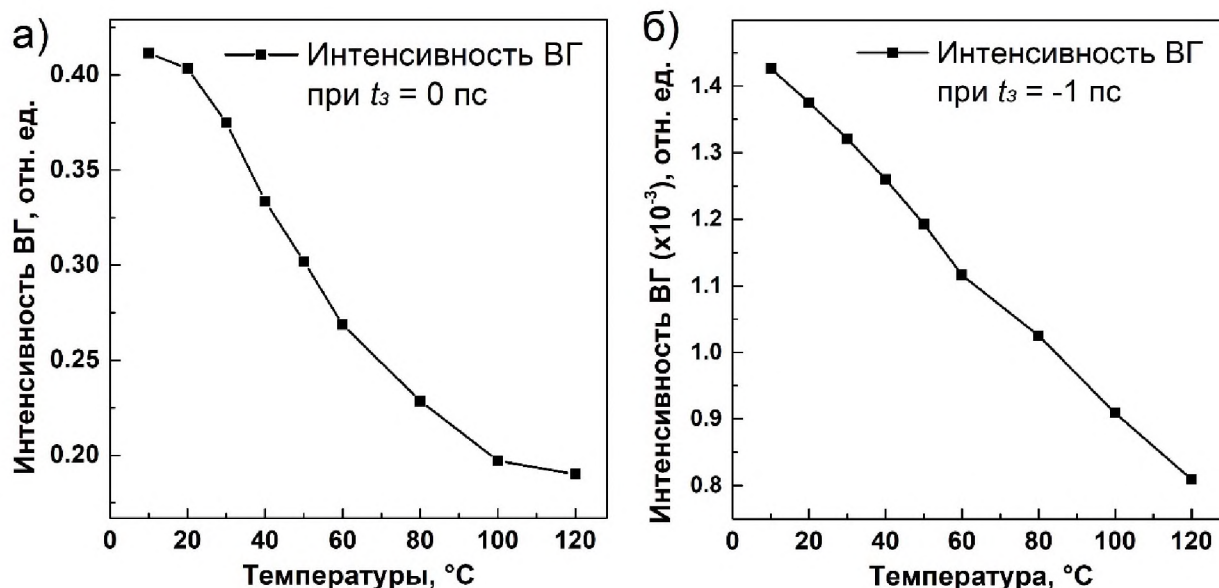


Рисунок 35. Моделирование зависимости интенсивности ВГ от температуры при временной задержке, отвечающей а) пиковому значению поля ( $t_3=0$  пс) и б) невозбужденному состоянию образца ( $t_3=-1$  пс).

Частота индуцированного сигнала ВГ (рисунок 36), полученная из смоделированных временных форм, проявляет сдвиг в сторону низких частот при приближении к температуре фазового перехода, что согласуется с экспериментальными результатами.

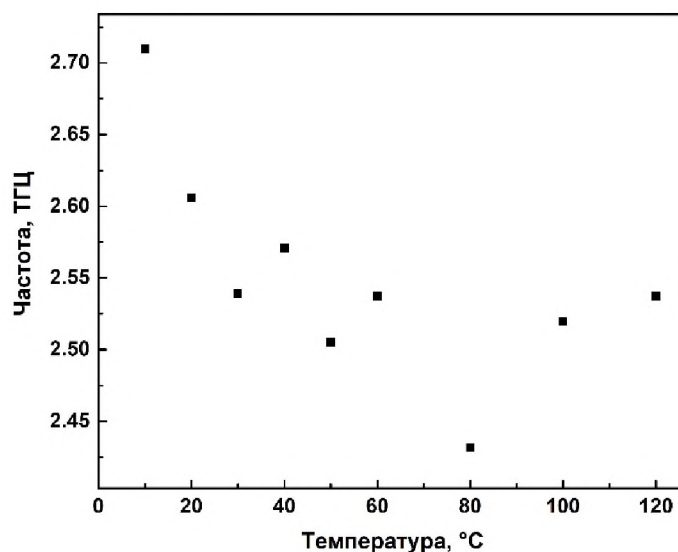


Рисунок 36. Моделирование зависимости частоты индуцированной ВГ от температуры.

Для дальнейшего понимания динамики сегнетоэлектрической поляризации в пленке BST были построены динамические петли гистерезиса. На основании полученных временных зависимостей сигнала ВГ и профиля ТГц импульса, исключив временную шкалу, можно построить параметрически заданную петлю гистерезиса для интенсивности ВГ (рисунок 37) аналогично статическим петлям гистерезиса, характеризующим сегнетоэлектрические материалы. Поскольку интенсивность второй гармоники имеет квадратичную зависимость по отношению к прикладываемому полю, то полученная петля гистерезиса не может быть отрицательной.

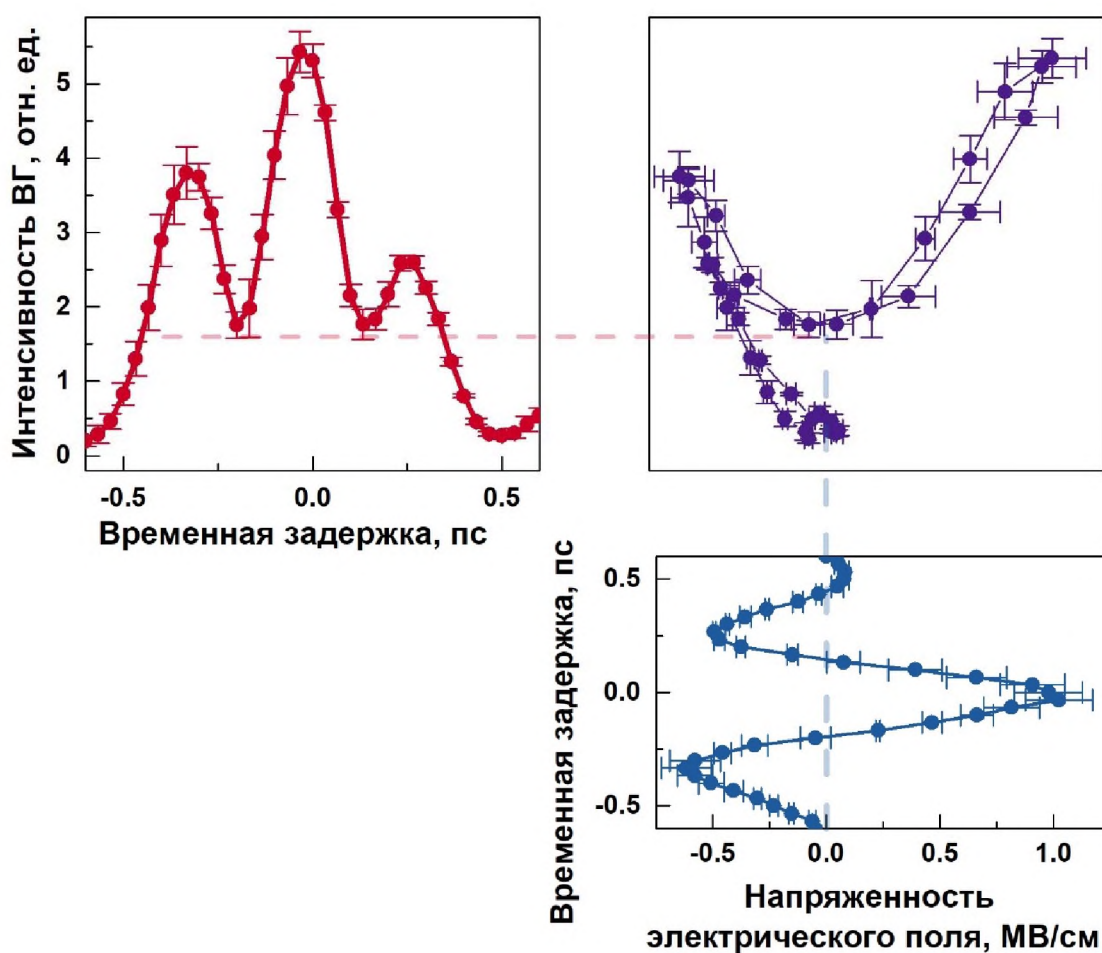


Рисунок 37. Пример построения параметрически заданной петли гистерезиса.

На рисунках 38 (а-г) показаны изменения форм петель гистерезиса при увеличении напряженности электрического поля ТГц импульса для экспериментальных (сплошные цветные) и теоретических (пунктирные) кривых. Результаты были сравнены со статической петлей гистерезиса для данного образца, полученной путем подачи на напряжения планарные электроды (рисунок 38д).

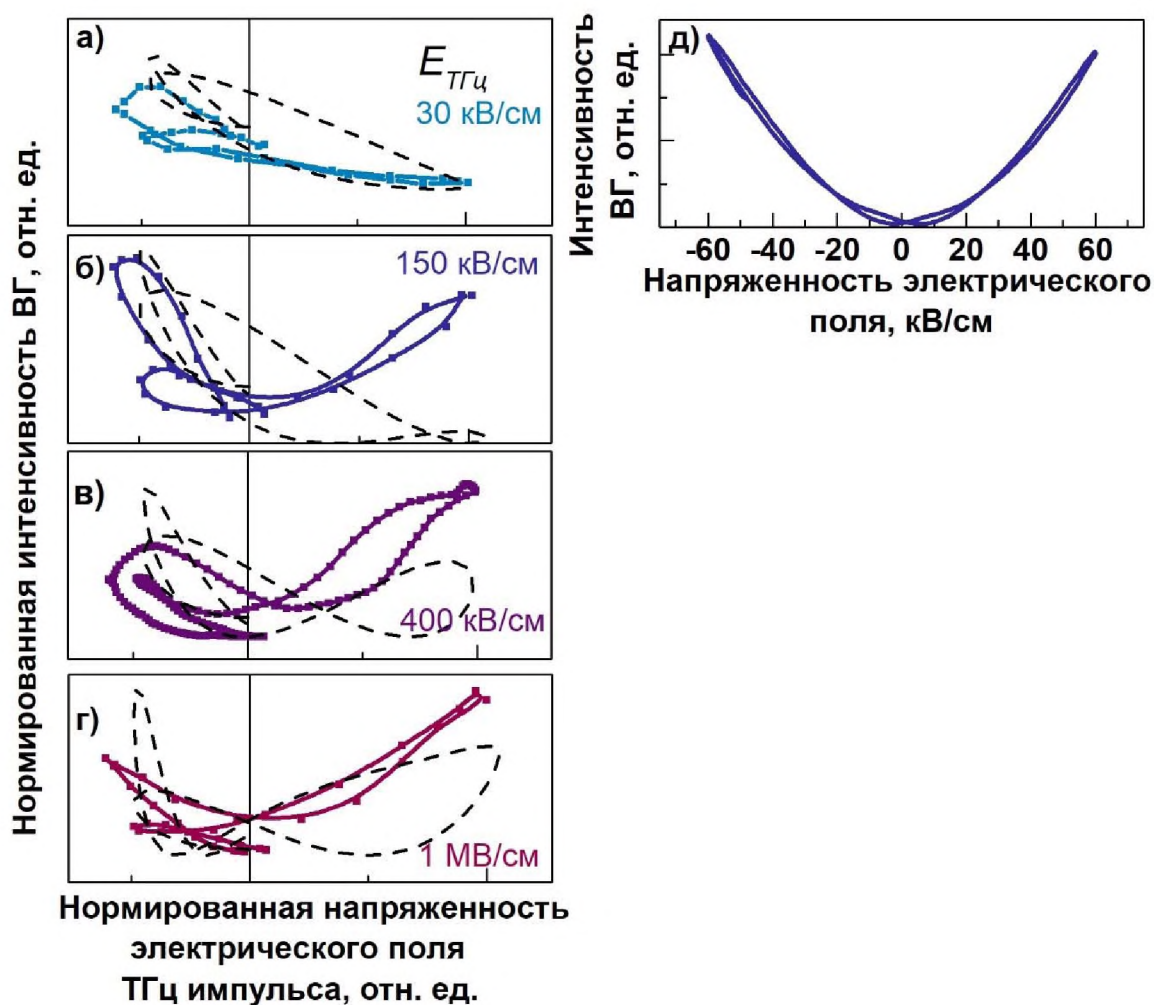


Рисунок 38. Сравнение форм параметрически заданных петель гистерезиса, полученных экспериментально (сплошные линии (а-г)) и теоретически (пунктирные линии (а-г)) при различных напряженностях электрического поля, а также петли гистерезиса, полученной в статическом режиме (д) [148].

При значениях напряженности электрического поля вплоть до 150 кВ/см, петля проявляет линейную форму, однако с увеличением поля зависимость становится квадратичной. Кроме того, при напряженности поля  $<150$  кВ/см мгновенному значению в нуле соответствует одно значение. Для максимальной амплитуды поля (1 МВ/см), динамическая петля гистерезиса становится похожей на петлю с двумя возможными значениями сигнала в нулевом поле. Статическая петля гистерезиса является квадратичной и симметричной с коэрцитивным полем 10 кВ/см (рисунке 38д). Таким образом, квадратичная зависимость и гистерезис наблюдаются в статическом режиме при гораздо более низком поле, чем при возбуждении полем ТГц импульса [148]. Это соответствует обычным наблюдениям гистерезиса в BST, когда увеличение частоты приводит к сужению петли и ослаблению переключения.

### 3.6. Выводы по третьей главе

В данной главе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования процесса генерации второй оптической гармоники в сегнетоэлектрической пленке  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$  при воздействии интенсивных импульсов терагерцового диапазона частот.

В результате проведенных экспериментальных исследований показано, что:

- воздействие интенсивных терагерцовых импульсов приводит к модуляции нелинейно-оптического отклика на временах, соответствующих времени воздействия возбуждающего излучения в то время, как переключения остаточной поляризации наблюдать методом генерации ВГ не удастся;
- сравнение отношения модуляционного и постоянного вкладов в сигнал ВГ в материалах различной природы свидетельствует о преобладании ионного вклада в этот сигнал в сегнетоэлектрике;



- зависимость интенсивности ВГ от квадрата пикового значения поля ТГц импульса существенно нелинейна;
- индуцированный ТГц импульсом сигнал ВГ в пленке BST демонстрирует уменьшение интенсивности и частоты при приближении к температуре фазового перехода, что характерно для мягкой фононной моды в сегнетоэлектрике.

Теоретическое исследование динамики сегнетоэлектрической поляризации при воздействии квазиоднопериодных ТГц импульсов на пленку BST, в основном, согласуются с экспериментальными результатами, а именно показано, что:

- решение уравнения Ландау-Халатникова с реальными константами в разложении термодинамического потенциала показало, что воздействие интенсивных импульсов терагерцового диапазона частот приводит к модуляции поляризации, а при достижении порогового значения ( $\sim 400$  кВ/см) к динамическому переключению поляризации.
- при осуществлении динамического переключения сегнетоэлектрической поляризации между двумя устойчивыми состояниями зависимость интенсивности ВГ от пикового значения квадрата терагерцового поля существенно отклоняется от линейной (становится существенно нелинейной)
- нелинейно-оптический отклик в пленке BST при приближении к фазовому переходу со стороны низких температур проявляет характерное для параметра порядка и мягкой фононной моды в сегнетоэлектрике уменьшение интенсивности и частоты индуцированной ВГ, соответственно.

## ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНОГО ОТКЛИКА ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ СРЕД

### 4.1. Динамика нелинейно-оптического отклика в структуре BST/MgO в диапазоне до 14 пс.

Исследование динамики нелинейно-оптического отклика после окончания действия возбуждающего терагерцового импульса (рисунок 39а) показало наличие скачкообразного увеличения сигнала второй оптической гармоники с последующим скачкообразным уменьшением к уровню сигнала невозбужденной среды [149].

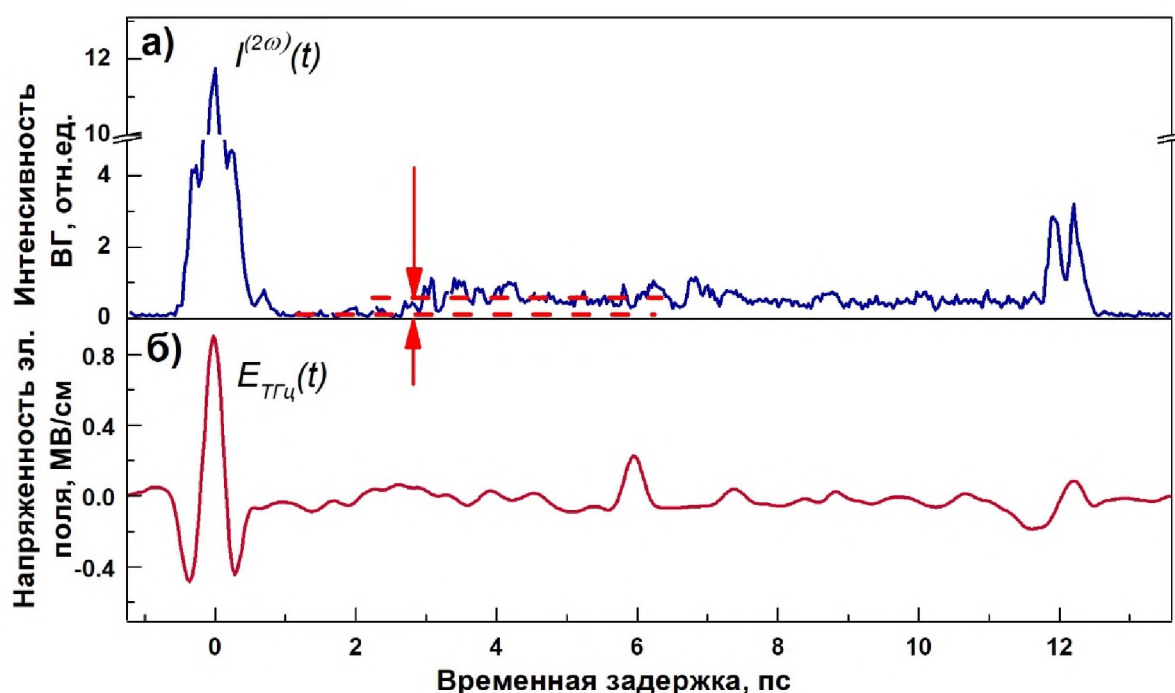


Рисунок 39. а) динамика нелинейно-оптического отклика, б) временной профиль терагерцового импульса при прохождении через структуру  $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3/MgO$  в диапазоне -1 – 14 пс [149].

Для интерпретации такого поведения были проведены дополнительные эксперименты. В частности, был поставлен эксперимент по терагерцовой спектроскопии во временной области (рисунок 39б), который заключался в

исследовании особенностей возникающих при прохождении терагерцового импульса через исследуемую структуру  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3/\text{MgO}$ . Помимо основного импульса ( $t_s=0$  пс) наблюдались два дополнительных пика на временах 6 и 12 пс. Пик на 6 пс соответствовал переотражению в кристалле-генераторе ТГц излучения ОН1 оптического импульса при известной толщине кристалла и показателе преломления [150]. Дополнительный пик на 12 пс соответствует переотражению терагерцового импульса от задней поверхности образца при известных толщине подложки  $L_{\text{MgO}}=600$  мкм ( $L_{\text{MgO}} \gg L_{\text{BST}}$ ) и показателе преломления  $n_{\text{TГц}}=3,1$  [151] на центральной частоте ТГц импульса 1 ТГц.

Отсюда становится возможным связать возникновение скачкообразного увеличения сигнала ВГ с распространением терагерцового импульса в толщине исследуемой структуры. Данное предположение также подтверждается экспериментом, проведенным со встречно распространяющимися терагерцовым импульсом возбуждения и зондирующим оптическим импульсом. Стоит отметить, что ситуация со встречным распространением терагерцового и оптического импульсов реализуется и в случае эксперимента в геометрии сонаправленных импульсов, в случае переотражения терагерцового импульса от задней поверхности образца. Расчет времени взаимодействия импульсов в подложке согласно формуле  $t = \frac{L}{c}(n_{\text{TГц}} + n_{\text{opt}})$  при известных показателях преломления на частотах терагерцового  $n_{\text{TГц}}=3,11$  и оптического  $n_{\text{opt}}=1,72$  [152] импульсов в MgO дает значение равное 9,8 пс, что согласуется с длительностью области скачкообразного увеличения сигнала ВГ в обеих геометриях эксперимента.

Изменение величины детектируемого сигнала ВГ в этой области может быть объяснена на основании статической поляризационной зависимости (рисунок 40а) генерации сигнала ВГ исследуемой структурой от поворота поляризации оптического излучения на основной частоте в отсутствие терагерцового импульса. Материал подложки MgO не является

электрооптическим, однако в присутствии распространяющегося интенсивного терагерцового импульса образуется область наведенной анизотропии, действующая на оптический импульс как фазовая пластина. Так оптическое излучение при взаимодействии с терагерцовым импульсом в объеме centrosymmetric подложки претерпевает поворот поляризации (рисунок 40б).

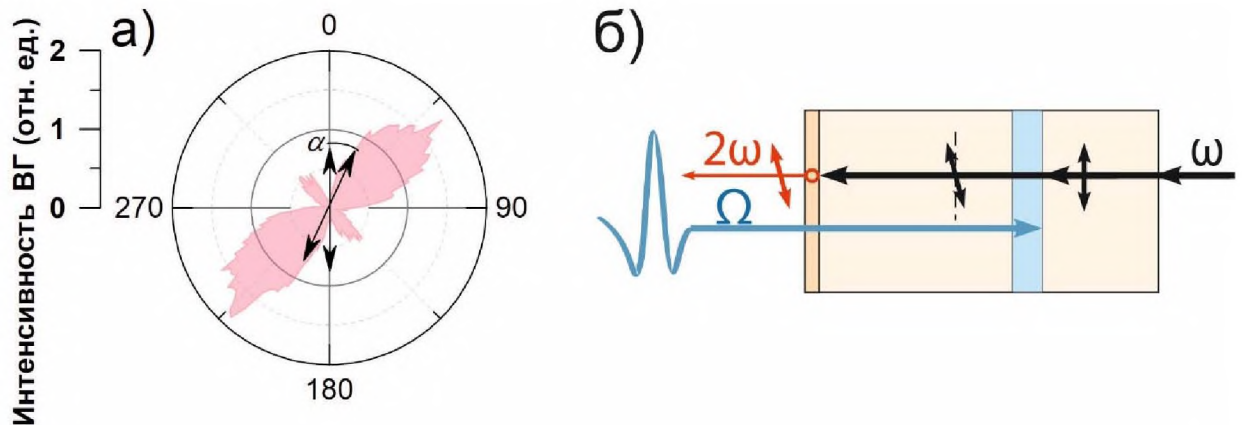


Рисунок 40. а) поляризационная зависимость величины интенсивности ВГ от угла поворота поляризации зондирующего импульса, б) схематическое изображение поворота оптической поляризации при взаимодействии с терагерцовым импульсом в толщине подложки [149].

Поскольку источником ВГ в исследуемой структуре является пленка BST, то оптический импульс, достигший пленки и довернутый на величину, пропорциональную электрическому полю терагерцового импульса, определяет величину скачкообразного изменения сигнала ВГ. Так воздействие терагерцового импульса с напряженностью поля порядка 1МВ/см приводит к повороту поляризации оптического импульса на угол  $\alpha \sim 16^\circ/\text{мм}$  за счет электрооптического эффекта.

#### 4.2. Детектирование фононной моды методом терагерцовой спектроскопии с временным разрешением.

На рисунке 41 представлены частотные спектры падающего и прошедшего через образец ТГц импульсов, измеренные методом терагерцовой спектроскопии с временным разрешением (раздел 2.4.2).

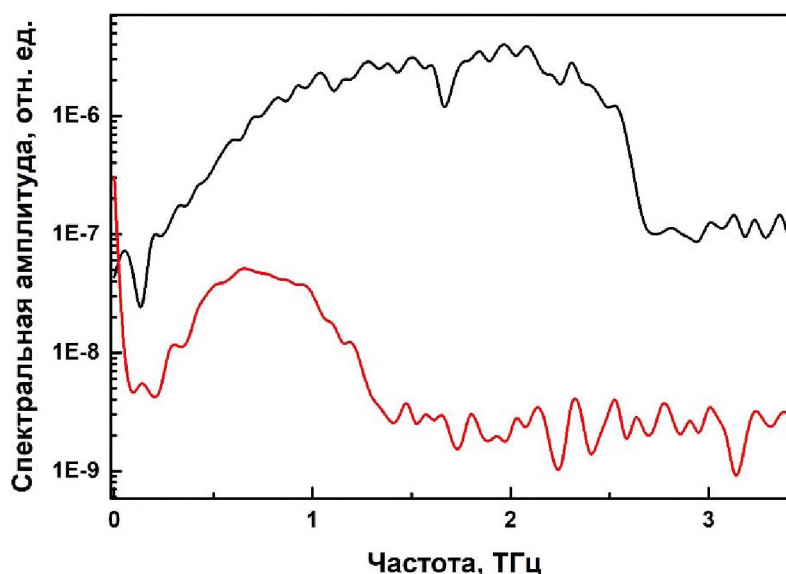


Рисунок 41. Частотный спектр опорного (черная кривая) и прошедшего (красная кривая) через исследуемый кристалл  $\text{SrTiO}_3$  ТГц импульсов [153].

Прохождение электромагнитных волн через материал характеризуется комплексным показателем преломления  $\tilde{n} = n_r + ik$ , где  $n_r$  - действительная часть показателя преломления, которая определяет фазовую скорость электромагнитной волны при ее распространении в среде относительно скорости света в вакууме,  $k$  - коэффициент экстинкции, связанный с коэффициентом поглощения  $\alpha$  соотношением  $k = \alpha\lambda / 4\pi$ , где  $\lambda$  - длина волны.

Зная комплексные амплитудные коэффициенты Фурье-спектров опорного сигнала  $E_{on}(\omega)$ , и сигнала образца  $E_{обр}(\omega)$ , можно вычислить

комплексный амплитудный коэффициент пропускания образца в соответствии с передаточной функцией

$$H_{\text{эксн}}(\omega) = \frac{E_{\text{обп}}(\omega)}{E_{\text{он}}(\omega)} = T(\omega)e^{i\varphi(\omega)} = t_{12}t_{23}e^{-\alpha d/2}e^{i(\tilde{n}-1)\omega d/c} \quad (39)$$

где  $t_{12}$  и  $t_{23}$  - амплитудные коэффициенты Френеля на границе воздух-образец и образец-воздух, соответственно,  $\varphi(\omega)$  - относительная фаза прошедшего через образец и опорного ТГц импульсов [154].

Уравнение (39) позволяет установить связь между  $H_{\text{эксн}}(\omega)$  и комплексным показателем преломления  $\tilde{n}$ . Благодаря этому, становится возможным нахождение действительной части показателя преломления  $n_r(\omega)$ , коэффициента пропускания  $T(\omega)$  и коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$  согласно следующим формулам [155]:

$$n_r(\omega) = 1 + \frac{c\varphi(\omega)}{\omega d}, \quad (40)$$

$$T(\omega) = 1 - \frac{(n_r(\omega) - 1)^2}{(n_r(\omega) + 1)^2}, \quad (41)$$

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{d} \ln \left( T(\omega) \frac{4n}{(n_r + 1)^2} \right). \quad (42)$$

Однако, стоит отметить, что при получении соответствующего частотного спектра для конкретного образца в зависимости от спектральных амплитуд может быть нелегко определить доверительный интервал измерения, т.е. при каком значении сигнала полученный спектр переходит от фактического измеренного сигнала к шуму. В качестве критерия использовалась оценка коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$ . Было найдено такое значение  $\alpha_{\text{макс}}(\omega)$ , при котором значение поглощения выше этого уровня считались не доверительными. В качестве критерия границы доверительного интервала было использовано отношение среднеквадратичного отклонения ( $\sigma$ ) измерения с закрытым ТГц лучом к максимальному значению

амплитуды сигнала в момент воздействия ТГц импульса ( $E_{ТГц}^{макс}$ ). Таким образом, частотная зависимость  $\alpha_{макс}(\omega)$  запишется в виде

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{d} \ln \left( \frac{\sigma}{E_{ТГц}^{макс}} \frac{4n}{(n_r + 1)^2} \right).$$

На рисунке 42 кружками показаны рассчитанные по формулам (40)-(42) из экспериментальных данных зависимости показателя преломления  $n(\omega)$  и коэффициента поглощения  $\alpha(\omega)$  для SrTiO<sub>3</sub> в ТГц диапазоне частот, а также граница доверительного интервала (черная кривая на рисунке 42). С ростом частоты коэффициент поглощения увеличивается, однако, заметных пиков поглощения ниже 1,3 ТГц не наблюдается, что подтверждается зависимостью показателя преломления.

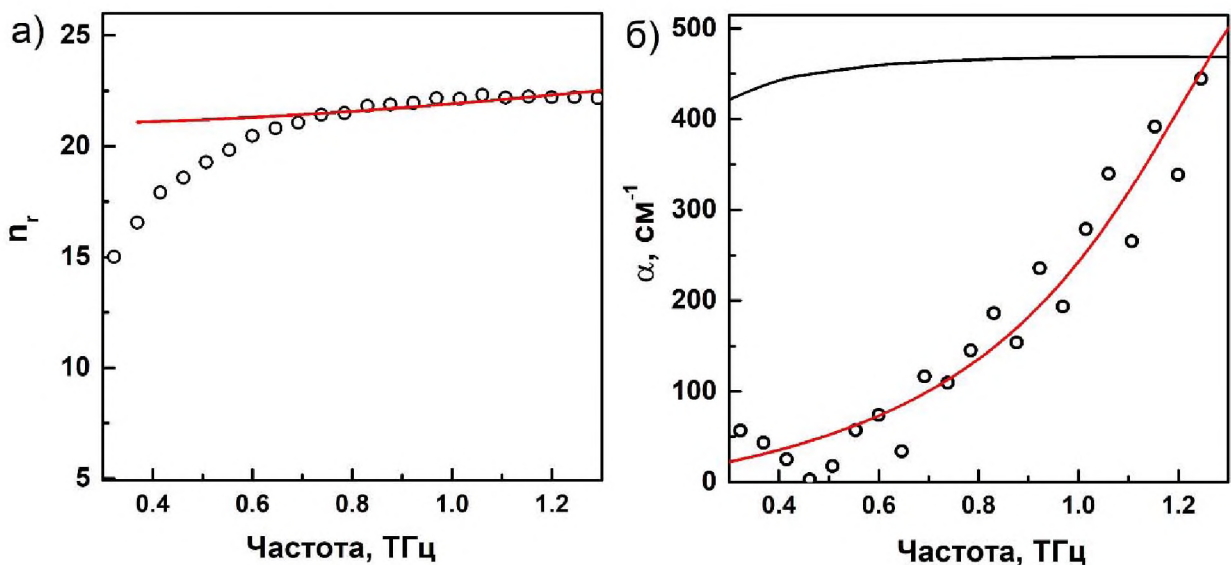


Рисунок 42. Зависимость а) показателя преломления и б) коэффициента пропускания, рассчитанные из измерений методом ТГц спектроскопии с временным разрешением. Аппроксимация показана сплошной линией. Черной сплошной линией показана граница чувствительности спектрометра [153].

Показатель преломления и коэффициент поглощения могут быть выражены через действительную ( $\varepsilon'$ ) и мнимую ( $\varepsilon''$ ) части диэлектрической проницаемости [156]:

$$n_r^2(\omega) = \frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + \varepsilon') \quad (43)$$

$$k^2(\omega) = \frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} - \varepsilon') \quad (44)$$

В свою очередь, диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  может быть рассчитана из классической модели Друде-Лоренца, где взаимодействие излучения с решеткой приводит к поглощению электромагнитной волны из-за за счет возбуждения динамики кристаллической решетки. В рамках этой модели, комплексная диэлектрическая проницаемость может быть записана как

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{A\omega^2}{\omega^2 - \omega_{TO} - i\Gamma\omega}, \quad (45)$$

где  $\varepsilon(\infty)=5,5$  - высокочастотная диэлектрическая проницаемость [157],  $A$  - сила осциллятора,  $\omega_{TO}$  - частота поперечной оптической фононной моды,  $\Gamma$  - константа затухания.

Сплошные линии на рисунках 42а и 42б получены в результате совместной теоретической аппроксимации показателей преломления и коэффициента поглощения, полученных с помощью формул (43) и (44), низкочастотной оптической мягкой фононной моды на частоте  $\omega_{TO}=2,7$  ТГц с шириной линии  $\Gamma=1,5$  ТГц. Определенная в результате аппроксимации собственная частота мягкой моды хорошо согласуется с литературными значениями [94].

Несмотря на то, что нижняя сегнетоэлектрическая оптическая мягкая мода TO1 в SrTiO<sub>3</sub> индуцируется преимущественно изгибом Ti-O-Ti октаэдра, является Рамановской и ИК активной модой [158,159] и имеет выраженную



температурную зависимость [160], остается сложно различимой для традиционных методов ИК-отражения и комбинационного рассеяния из-за близости ее частоты к доверительному интервалу методов.

### 4.3. Динамические и статические исследования генерация второй оптической гармоники в потенциальном сегнетоэлектрике SrTiO<sub>3</sub>

Проведено экспериментальное исследование генерации НО сигнала в кристалле титаната стронция с кристаллографическим срезом поверхности (110) при возбуждении электрическим полем терагерцового импульса. На рисунках 43а и б представлена временная зависимость интенсивности ВГ в кристалле SrTiO<sub>3</sub> и Ba<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>TiO<sub>3</sub>, соответственно, а также временной профиль и квадрат терагерцового импульса в диапазоне до 3,5 пс (рисунок 43в).

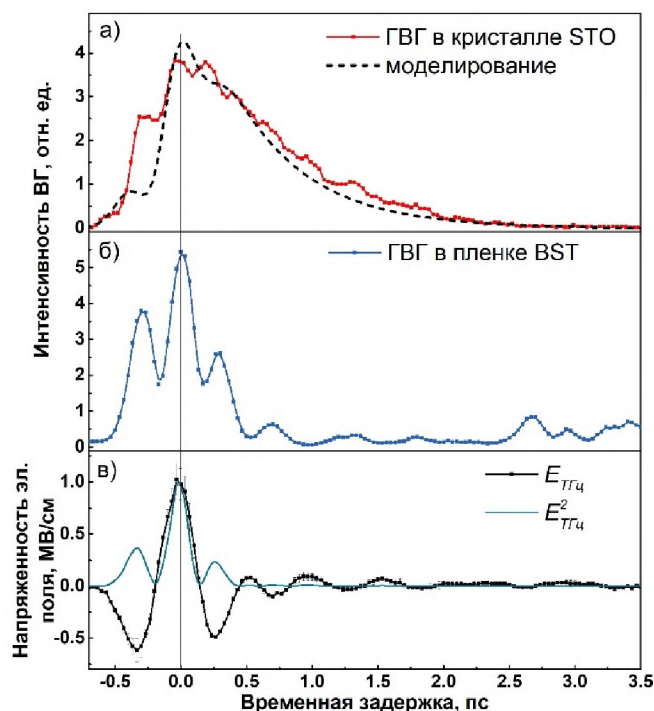


Рисунок 43. Динамика нелинейно-оптического отклика, индуцированного электрическим полем терагерцового импульса а) в кристалле STO, б) в пленке BST, в) временной профиль ТГц импульса.

В отличие от НО сигнала, полученного при возбуждении сегнетоэлектрической пленки BST, сигнал от кристалла потенциального сегнетоэлектрика STO демонстрирует иную форму. В момент воздействия ТГц импульса наблюдается резкое увеличение интенсивности ВГ с дальнейшим экспоненциальным затуханием сигнала после окончания воздействия ТГц импульса. При этом абсолютное значение индуцированного сигнала ВГ при воздействии пикового значения напряженности поля ТГц импульса ( $\sim 500$ кВ/см) в STO по порядку величины совпадает с наблюдаемым сигналом в BST при одинаковых условиях возбуждения (сравните рисунок 43 а и б). Отметим при этом, что сигнал ВГ от кремния (раздел 3.3), обладающего только электронным вкладом в нелинейную восприимчивость, в тех же условиях в 20 раз меньше. Поэтому по величине индуцированного воздействием поля НО отклика можно сделать вывод о том, что основной вклад в его генерацию вносит ионная компонента тензора нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}$ , аналогично вкладу ионной компоненты в линейную восприимчивость [132,133].

Кристалл SrTiO<sub>3</sub> при комнатной температуре в отсутствии внешнего воздействия centrosymmetric. Согласно электродипольному приближению генерация второй оптической гармоники за счет нелинейно-оптической восприимчивости второго порядка в таком кристалле запрещена правилами симметрии. Тогда анизотропия сигнала второй оптической гармоники при возбуждении SrTiO<sub>3</sub> терагерцовыми импульсами может свидетельствовать о том, что в кристалле инициируется полярная фаза, не имеющая инверсионной симметрии.

Поскольку кристалл титаната стронция обладает сильным поглощением в области терагерцовых частот, то распространяющийся затухающий ТГц импульс будет инициировать полярное состояние, являющееся источником излучения на частоте второй гармоники. Экспоненциальная динамика интенсивности ВГ может быть описана на основе модели распространения

электромагнитного излучения в объеме образца с учетом поглощения в терагерцовой области спектра, с «хвостом» низкочастотной оптической фононной моды на 2,7 ТГц. Результат моделирования экспоненциальной динамики как свертки формы зондирующего и затухающего согласно закону Бугера-Ламберта-Бера ТГц импульсов представлен на рисунке 43а (пунктирная кривая).

Для того, чтобы определить, является ли индуцированная воздействием электрического поля терагерцового импульса фаза в SrTiO<sub>3</sub> полярной, исследуется форма  $\chi^{(3)}$ , различные элементы которой можно получить, вращая поляризацию падающего электрического поля и анализируя поляризацию излучения ВГ. Статические поляризационные зависимости были сняты в момент воздействия пиковой напряженности электрического поля ТГц импульса при установленной временной задержке в  $t_3=0$  пс.

В экспериментальной геометрии, электромагнитные волны возбуждающего и зондирующего излучений, были направлены по нормали к поверхности (110) кристалла STO и, соответственно, распространялись вдоль направления  $z = [110]$ .

Поляризация одной из электромагнитных волн, оптической или ТГц, фиксировалась, в то время как поляризация второй волны вращалась в плоскости, перпендикулярной направлению ее распространения. Зондирующее излучение анализировалось при прохождении образца и поляризатора, ось которого ориентирована вдоль одного из двух взаимно перпендикулярных направлений  $x = [001]$  ( $I_p^{(2\omega)}$ ) или  $y = [1-10]$  ( $I_s^{(2\omega)}$ ).

На рисунке 44 представлены экспериментальные результаты, обозначенные точками, зависимостей интенсивности ВГ в STO от угла поворота падающих поляризаций терагерцового (рисунок 44а) и оптического (рисунок 44б) излучений.

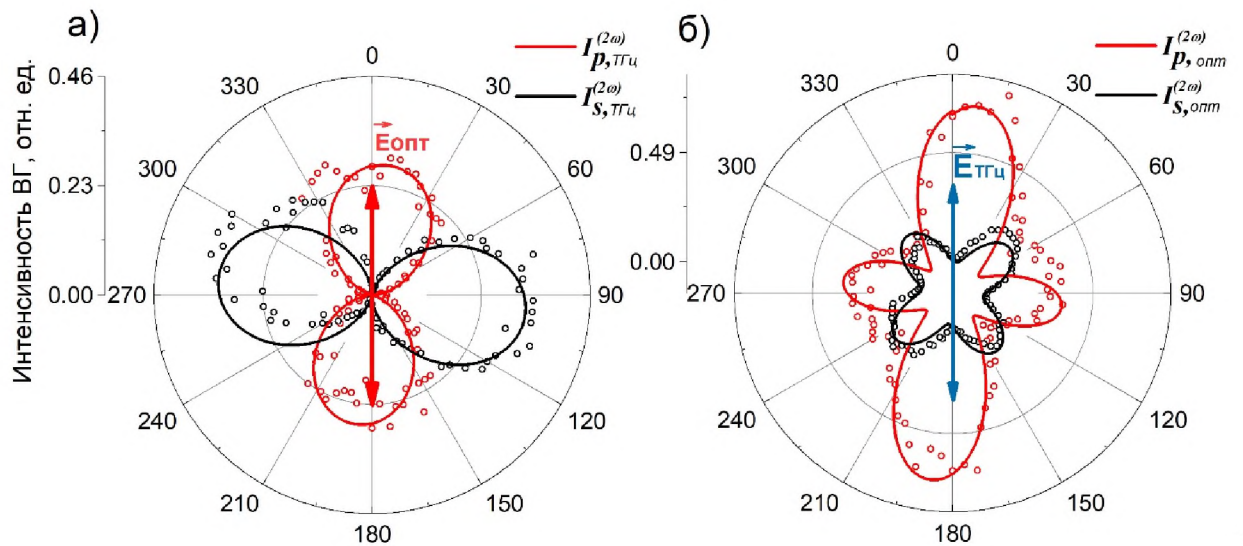


Рисунок 44. Зависимости интенсивности ВГ при вращении поляризации в  $t_3 = 0$  пс а) ТГц импульса и б) зондирующего ИК импульса.

Нелинейная поляризация в кристалле  $\text{SrTiO}_3$  с точечной группой симметрии  $m\bar{3}m$  описывается ненулевыми компонентами тензора нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}$ , представленными в таблице 1.

Таблица 1. Ненулевые компоненты тензора  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  для кристаллографической симметрии  $m\bar{3}m$ .

$\chi_{ijkl}^{(3)}$
$\chi_{xxxx} = \chi_{yyyy} = \chi_{zzzz} = \chi_1$
$\chi_{xxyy} = \chi_{xxzz} = \chi_{yyxx} = \chi_{yyzz} = \chi_{zzyy} = \chi_2$
$\chi_{xyxy} = \chi_{xyyx} = \chi_{xzzx} = \chi_{yxxy} = \chi_{yxyx} = \chi_{yzyz} = \chi_{yzzy} = \chi_{zxxz} = \chi_{zxxz} =$ $= \chi_{zyyz} = \chi_{zyzy} = \chi_3$

Экспериментальные зависимости интенсивности ВГ были аппроксимированы как функция поворота плоскости поляризации падающих излучений (терагерцового или оптического) при анализируемых ортогональных поляризациях зондирующего излучения  $I_p^{(2\omega)}$  и  $I_s^{(2\omega)}$ :

$$\begin{aligned}
I_{p,TTy}^{(2\omega)} &= (0,0032 \times (\chi_2 + \chi_3) \times \cos(\phi_{TTy})^2 + \\
&+ (0.0217 \chi_1 + 0.02813 \chi_2 + 0.0916 \chi_3) \times \cos(\phi_{TTy})^2 + \\
&+ 0.1667(\chi_1 - \chi_2) \times \sin(\phi_{TTy})^2)^2 \\
I_{s,TTy}^{(2\omega)} &= 0.0094(\chi_1 - \chi_3)^2 \times \cos(\phi_{TTy})^2 \times \sin(\phi_{TTy})^2
\end{aligned} \tag{46}$$

$$\begin{aligned}
I_{p,onm}^{(2\omega)} &= k(0,0032 \times (\chi_2 + \chi_3) \times \cos(\phi_{onm})^2 + \\
&+ (0.0217 \chi_1 + 0.02813 \chi_2 + 0.0916 \chi_3) \times \cos(\phi_{onm})^2 + \\
&+ 0.1667(\chi_1 - \chi_2))^2
\end{aligned}$$

$$I_{s,onm}^{(2\omega)} = l(0.0192 \chi_1 - 0.0192 \chi_2 - 0.0425 \chi_3)^2 \times \cos(\phi_{onm})^2 \times \sin(\phi)^2$$

где варьируемыми параметрами были компоненты  $\chi_1, \chi_2, \chi_3$ , коэффициенты пропорциональности  $k$  и  $l$ . Числовые коэффициенты в выражении (46) возникают в результате перехода из лабораторной системы координат в кристаллографическую.

В результате совместно аппроксимации экспериментальных результатов уравнением были найдены относительные величины компонент тензора нелинейной восприимчивости третьего порядка:  $\chi_1 = 0$ ,  $\chi_2 = 4,61 \pm 0,12$ ,  $\chi_3 = 7,62 \pm 0,08$ .

#### 4.4. Выводы по четвертой главе

В данной главе представлены результаты экспериментального и теоретического исследования воздействия интенсивных импульсов терагерцового диапазона частот на кристалл потенциального сегнетоэлектрика  $\text{SrTiO}_3$  и подложку  $\text{MgO}$ , используемую для эпитаксиального роста пленки BST.

Показано, что интенсивные терагерцовые импульсы способны наводить сильную анизотропию физических свойств в centrosymmetric кристалле

MgO, приводящую к повороту поляризации оптического импульса при их совместном распространении через кристалл.

Методом терагерцовой спектроскопии с временным разрешением были исследованы диэлектрические свойства монокристалла титаната стронция в частотной области от 0,3 до 1,3 ТГц.

Было показано, что низкочастотный терагерцовый отклик от SrTiO<sub>3</sub> в основном обусловлен низколежащей мягкой фононной модой TO1 с частотой 2,7 ТГц. Однако, из-за сильного поглощения SrTiO<sub>3</sub> частотах выше 1,5 ТГц, дальнейшее понимание поведения данной фононной моды требует дополнительные прямые измерения.

Показано, что воздействие интенсивных ТГц импульсов на кристалл SrTiO<sub>3</sub> приводит к нарушению инверсионной симметрии и инициированию полярного состояния на временах порядка времени возбуждающего импульса.

В результате совместной аппроксимации экспериментально полученных поляризационных зависимостей интенсивности ВГ найдены относительные значения компонент тензора нелинейной восприимчивости.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе экспериментально и теоретически исследовано воздействие интенсивных электромагнитных импульсов терагерцового диапазона частот на динамику нелинейно-оптического отклика в пленке  $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$  и монокристалле  $\text{SrTiO}_3$ , связанную с изменением сегнетоэлектрического параметра порядка. При этом получены следующие основные результаты:

1. Методом терагерцового возбуждения – нелинейно-оптического зондирования экспериментально продемонстрирована модуляция нелинейно-оптического отклика на частоте второй оптической гармоники на пикосекундном временном масштабе при воздействии интенсивных терагерцовых импульсов. Временная форма нелинейно-оптического отклика в пленке BST следует форме возбуждающего импульса без запаздывания пределах погрешности в то время, как отклик в STO характеризуется экспоненциальным затуханием.
2. Сравнение отношения сигналов на частоте второй оптической гармоники при воздействии интенсивных терагерцовых импульсов и в их отсутствии в сегнетоэлектрической пленке BST, потенциальном сегнетоэлектрике STO, кремнии Si и арсениде галлия GaAs позволяет утверждать, что нелинейно-оптический отклик в BST и STO обусловлен ионной составляющей.
3. Теоретическое исследование динамики сегнетоэлектрической поляризации при воздействии квазиоднопериодных ТГц импульсов на пленку BST, в основном, согласуются с экспериментальными результатами. Путем численного решения уравнения Ландау-Халатникова с реальными константами в разложении термодинамического потенциала показано, что воздействие интенсивных импульсов терагерцового диапазона частот приводит к модуляции поляризации, а при достижении порогового значения

( $\sim 400$  кВ/см) к динамическому переключению поляризации. Сильная нелинейная зависимость интенсивности ВГ от квадрата пикового значения поля ТГц импульса, наблюдаемая в эксперименте, проявляет пороговый характер и является индикатором динамического переключения состояния поляризации.

4. Сигнал ВГ, индуцированный ТГц импульсом в пленке BST, демонстрирует уменьшение интенсивности и частоты при приближении к температуре фазового перехода со стороны низких температур. Такое поведение характерно для параметра порядка и мягкой фононной моды в сегнетоэлектрике, проявляющем фазовый переход типа «смещение».

5. Показано, что интенсивные терагерцовые импульсы способны наводить сильную анизотропию физических свойств в centrosymmetric кристалле MgO, приводящую к повороту поляризации зондирующего импульса при их совместном распространении через кристалл. При распространении импульсов в кристалле толщиной 600 мкм поворот поляризации зондирующего ИК импульса составил  $\sim 10^\circ$ , а удельный угол поворота вектора поляризации составляет  $16^\circ/\text{мм}$ .

6. При помощи метода терагерцовой спектроскопии с временным разрешением были исследованы диэлектрические свойства монокристалла потенциального сегнетоэлектрика титаната стронция в частотной области от 0,3 до 1,3 ТГц. Показано, что низкочастотный терагерцовый отклик в SrTiO<sub>3</sub> в основном обусловлен низколежащей мягкой фононной модой TO1 с частотой 2,7 ТГц.

7. Воздействие интенсивных ТГц импульсов на кристалл SrTiO<sub>3</sub> приводит к нарушению инверсионной симметрии и иницированию полярного состояния на временах порядка времени возбуждающего импульса. В результате совместной теоретической аппроксимации экспериментально полученных зависимостей интенсивности ВГ от угла поворота плоскости поляризации терагерцовой и оптической волн



найлены относительные значения компонент тензора нелинейной восприимчивости третьего порядка в соотношении

$$\chi_{xxx}^{(3)} : \chi_{xyy}^{(3)} : \chi_{yyx}^{(3)} = 0:1:1,65.$$

**Основные результаты диссертационной работы опубликованы в следующих работах (ВАК):**

1. Билык В.Р., Гришунин, К.А. Комплексный показатель преломления титаната стронция в терагерцовом диапазоне частот // Российский технологический журнал. 2019. Т.7. №4. С. 71–80.
2. Mishina E., Grishunin K., Bilyk V., Sherstyuk N., Sigov A., Mukhortov V., Ovchinnikov A., Kimel A. Ultrafast polarization switching of (BaSr)TiO<sub>3</sub> thin film by a single-period terahertz pulse in a vicinity of phase transition // *Ferroelectrics*. 2018. Vol. 532, № 1. P. 199–207. (**Web of Science**)
3. Mishina E., Grishunin K., Bilyk V., Sherstyuk N., Sigov A., Mukhortov V., Ovchinnikov A., Kimel A. Polarization switching in ferroelectric thin film induced by a single-period terahertz pulse // *MRS Adv.* 2018. Vol. 3, № 33. P. 1901–1906. (**Web of Science**)
4. Grishunin K., Bilyk V., Sherstyuk N., Mukhortov V., Ovchinnikov A., Chefonov O., Agranat M., Mishina E., Kimel A. V. Transient Second Harmonic Generation Induced by Single Cycle THz pulses in Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 697. (**Web of Science**)

**Патенты:**

1. Гришунин К.А., Билык В.Р. Интерактивный учебный симулятор лабораторной установки на основе метода оптической спектроскопии временного разрешения для исследования сверхбыстрых процессов, происходящих в твердых телах под действием фемтосекундного лазерного импульса // Программа для ЭВМ №2016612988. (**ВАК**)

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kirilyuk A., Kimel A. V., Rasing T. Ultrafast optical manipulation of magnetic order // *Rev. Mod. Phys.* 2010. Vol. 82, № 3. P. 2731–2784.
2. Stupakiewicz A., Szerenos K., Afanasiev D., Kirilyuk A., Kimel A. V. Ultrafast nonthermal photo-magnetic recording in a transparent medium // *Nature*. 2017. Vol. 542, № 7639. P. 71–74.
3. Vicario C., Ovchinnikov A. V., Ashitkov S.I., Agranat M.B., Fortov V.E., Hauri C.P. Generation of 0.9-mJ THz pulses in DSTMS pumped by a Cr:Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> laser // *Opt. Lett.* 2014. Vol. 39, № 23. P. 6632.
4. Ahn C.H. Ferroelectricity at the Nanoscale: Local Polarization in Oxide Thin Films and Heterostructures // *Science* (80-. ). 2004. Vol. 303, № 5657. P. 488–491.
5. *Physics of Ferroelectrics*. 2007. Vol. 105.
6. Kinase W., Nakamura K., Harada K. Origin of ferroelectricity in the perovskite ABO<sub>3</sub> crystals // *Ferroelectrics*. 2001. Vol. 259, № 1. P. 175–180.
7. Acosta M., Novak N., Rojas V., Patel S., Vaish R., Koruza J., Rossetti G.A., Rödel J. BaTiO<sub>3</sub> -based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives // *Appl. Phys. Rev.* 2017. Vol. 4, № 4. P. 041305.
8. Roth R.S. Classification of perovskite and other ABO<sub>3</sub>-type compounds // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 1957. Vol. 58, № 2. P. 75–88.
9. Cohen R.E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides // *Nature*. 1992. Vol. 358, № 6382. P. 136–138.
10. Okazaki A., Kawaminami M. Lattice constant of strontium titanate at low temperatures // *Mater. Res. Bull.* 1973. Vol. 8, № 5. P. 545–550.
11. Lines M.E., Glass A.M. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. 2001.

12. Catalan G., Seidel J., Ramesh R., Scott J.F. Domain wall nanoelectronics // *Rev. Mod. Phys.* 2012. Vol. 84, № 1. P. 119–156.
13. Wu Y.-C., Lu H.-Y., McCauley D.E., Chu M.S.H. The {111}-Modulated Domains in Tetragonal BaTiO<sub>3</sub> // *J. Am. Ceram. Soc.* 2006. P. 060613004617001-???
14. Zheludev I.S. *Physics of Crystalline Dielectrics.* 1995.
15. Lazarević Z., Romčević N., Vijatović M., Paunović N., Romčević M., Stojanović B., Dohčević-Mitrović Z. Characterization of Barium Titanate Ceramic Powders by Raman Spectroscopy // *Acta Phys. Pol. A.* 2009. Vol. 115, № 4. P. 808–810.
16. Гинзбург В.Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // *Успехи Физических Наук.* 1949. Vol. 38, № 4. P. 490–525.
17. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *Статистическая физика. Часть 2. Теория конденсированного состояния.* 1978. 448 p.
18. Fujimoto M. *The Physics of Structural Phase Transitions.* 2005. 278 p.
19. Waser R., Böttger U., Tiedke S. *Polar Oxides Properties, Characterization, and Imaging.* 2005. 391 p.
20. Рабе К.М., Ана Ч.Г., Трискона Ж.-М. *Физика сегнетоэлектриков: современный взгляд.* 2015. 443 p.
21. Gordon A.Y. Soft Mode Contribution to the Ferroelectric Heat Capacity // *Phys. Status Solidi.* 1978. Vol. 87, № 1. P. K57–K60.
22. Cochran W. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity // *Phys. Rev. Lett.* 1959. Vol. 3, № 9. P. 412–414.
23. Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity // *Adv. Phys.* 1960. Vol. 9, № 36. P. 387–423.
24. Cochran W. Soft modes, a personal perspective // *Ferroelectrics.* 1981. Vol.

- 35, № 1. P. 3–8.
25. Ruiz-Fuertes J., Bernert T., Zimmer D., Schrodtr N., Koch-Müller M., Winkler B., Bayarjargal L., Popescu C., MacLeod S., Glazyrin K. Ambient-temperature high-pressure-induced ferroelectric phase transition in  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  // *Phys. Rev. B*. 2017. Vol. 96, № 9. P. 094101.
  26. Meng J., Zou G., Zhao Y., Cui Q., Li D. Pressure induced soft mode phase transition in  $\text{Bi}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  by Raman scattering // *Phys. Lett. A*. 1992. Vol. 163, № 1–2. P. 135–138.
  27. Hewat A.W. Soft modes and the structure, spontaneous polarization and Curie constants of perovskite ferroelectrics: tetragonal potassium niobate // *J. Phys. C Solid State Phys.* 1973. Vol. 6, № 6. P. 1074–1084.
  28. Lyddane R.H., Sachs R.G., Teller E. On the Polar Vibrations of Alkali Halides // *Phys. Rev.* 1941. Vol. 59, № 8. P. 673–676.
  29. Trainer M. Ferroelectrics and the Curie-Weiss law // *Eur. J. Phys.* 2000. Vol. 21, № 5. P. 459–464.
  30. Petzelt J., Kamba S. Far infrared and terahertz spectroscopy of ferroelectric soft modes in thin films: A review // *Ferroelectrics*. 2016. Vol. 503, № 1. P. 19–44.
  31. Kozina M., Fechner M., Marsik P., van Driel T., Glowonia J.M., Bernhard C., Radovic M., Zhu D., Bonetti S., Staub U., Hoffmann M.C. Terahertz-driven phonon upconversion in  $\text{SrTiO}_3$  // *Nat. Phys.* 2019. Vol. 15, № 4. P. 387–392.
  32. Hlinka J., Ostapchuk T., Nuzhnyy D., Petzelt J., Kuzel P., Kadlec C., Vanek P., Ponomareva I., Bellaiche L. Coexistence of the Phonon and Relaxation Soft Modes in the Terahertz Dielectric Response of Tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, № 16. P. 167402.
  33. Lou X.J. Statistical switching kinetics of ferroelectrics // *J. Phys. Condens. Matter*. 2009. Vol. 21, № 1. P. 012207.

34. Ishibashi Y., Takagi Y. Note on Ferroelectric Domain Switching // J. Phys. Soc. Japan. 1971. Vol. 31, № 2. P. 506–510.
35. Gorbunov A.V. Ferroelectric switching phenomena in organic dielectrics and semiconductors. 2018. 165 p.
36. Mehta R.R., Silverman B.D., Jacobs J.T. Depolarization fields in thin ferroelectric films // J. Appl. Phys. 1973. Vol. 44, № 8. P. 3379–3385.
37. Shur V.Y., Rumyantsev E.L. Kinetics of ferroelectric domain structure: Retardation effects // Ferroelectrics. 1997. Vol. 191, № 1. P. 319–333.
38. Tybell T., Paruch P., Giamarchi T., Triscone J.-M. Domain Wall Creep in Epitaxial Ferroelectric  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$  Thin Films // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89, № 9. P. 097601.
39. Li J., Nagaraj B., Liang H., Cao W., Lee C.H., Ramesh R. Ultrafast polarization switching in thin-film ferroelectrics // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, № 7. P. 1174–1176.
40. Mishina E.D., Sherstyuk N.E., Stadnichuk V.I., Sigov A.S., Mukhorotov V.M., Golovko Y.I., van Etteger A., Rasing T. Nonlinear-optical probing of nanosecond ferroelectric switching // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83, № 12. P. 2402–2404.
41. Larsen P.K., Kampschöer G.L.M., Ulenaers M.J.E., Spierings G.A.C.M., Cuppens R. Nanosecond switching of thin ferroelectric films // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 59, № 5. P. 611–613.
42. Nasu K. Photoinduced Phase Transitions. 2004.
43. Stanciu C.D., Hansteen F., Kimel A. V., Kirilyuk A., Tsukamoto A., Itoh A., Rasing T. All-Optical Magnetic Recording with Circularly Polarized Light // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 99, № 4. P. 047601.
44. Lu R., Hase M., Kitajima M., Nakashima S., Sugai S. Ultrafast critical

- dynamics of a ferroelectric phase transition in  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$  // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75, № 1. P. 012107.
45. Brekhov K.A., Grishunin K.A., Afanas'ev D. V., Semin S. V., Sherstyuk N.E., Kitaeva G.K., Mishina E.D., Rasing T., Kimel A. V. Photoinduced dynamics and femtosecond excitation of phonon modes in ferroelectric semiconductor  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  // *JETP Lett.* 2015. Vol. 102, № 6. P. 372–377.
  46. Sokolowski-Tinten K., Blome C., Blums J., Cavalleri A., Dietrich C., Tarasevitch A., Uschmann I., Förster E., Kammler M., Horn-von-Hoegen M., von der Linde D. Femtosecond X-ray measurement of coherent lattice vibrations near the Lindemann stability limit // *Nature*. 2003. Vol. 422, № 6929. P. 287–289.
  47. Liu H., Zhu M., Liang Q., Li W., Liu S., Zhang L., Chen S., Kong Y., Xu J. In situ observation of light-assisted domain reversal in lithium niobate crystals // *Opt. Mater. Express*. 2011. Vol. 1, № 8. P. 1433.
  48. Zhi Y., Liu D., Qu W., Luan Z., Liu L. Wavelength dependence of light-induced domain nucleation in MgO-doped congruent  $\text{LiNbO}_3$  crystal // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, № 4. P. 042904.
  49. Ying C.Y.J., Sones C.L., Peacock A.C., Johann F., Soergel E., Eason R.W., Zervas M.N., Mailis S. Ultra-smooth lithium niobate photonic microstructures by surface tension reshaping // *Opt. Express*. 2010. Vol. 18, № 11. P. 11508.
  50. Steigerwald H., von Cube F., Luedtke F., Dierolf V., Buse K. Influence of heat and UV light on the coercive field of lithium niobate crystals // *Appl. Phys. B*. 2010. Vol. 101, № 3. P. 535–539.
  51. Daranciang D., Highland M.J., Wen H., Young S.M., Brandt N.C., Hwang H.Y., Vattilana M., Nicoul M., Quirin F., Goodfellow J., Qi T., Grinberg I., Fritz D.M., Cammarata M., Zhu D., Lemke H.T., Walko D.A., Dufresne E.M.,

- Li Y., Larsson J., et al. Ultrafast Photovoltaic Response in Ferroelectric Nanolayers // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, № 8. P. 087601.
52. Oxide Ultrathin Films / ed. Pacchioni G., Valeri S. 2012. 368 p.
53. Hase M., Kitajima M., Nakashima S., Mizoguchi K. Dynamics of Coherent Anharmonic Phonons in Bismuth Using High Density Photoexcitation // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 88, № 6. P. 067401.
54. Brennan C.J., Nelson K.A. Direct time-resolved measurement of anharmonic lattice vibrations in ferroelectric crystals // *J. Chem. Phys.* 1997. Vol. 107, № 22. P. 9691–9694.
55. Kalashnikova A.M., Kimel A. V., Pisarev R. V., Gridnev V.N., Usachev P.A., Kirilyuk A., Rasing T. Impulsive excitation of coherent magnons and phonons by subpicosecond laser pulses in the weak ferromagnet  $\langle \text{mrow} \langle \text{msub} \langle \text{mrow} \langle \text{mtext} \text{FeBO} \langle \text{mtext} \rangle \rangle \rangle \rangle \langle \text{mrow} \langle \text{mn} \rangle 3 \langle \text{mn} \rangle \langle \text{msub} \rangle \langle \text{mrow} \rangle \langle \text{math} \rangle$  // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78, № 10. P. 104301.
56. Mankowsky R., von Hoegen A., Först M., Cavalleri A. Ultrafast Reversal of the Ferroelectric Polarization // *Phys. Rev. Lett.* 2017. Vol. 118, № 19. P. 197601.
57. Chen F., Zhu Y., Liu S., Qi Y., Hwang H.Y., Brandt N.C., Lu J., Quirin F., Enquist H., Zalden P., Hu T., Goodfellow J., Sher M.-J., Hoffmann M.C., Zhu D., Lemke H., Glowonia J., Chollet M., Damodaran A.R., Park J., et al. Ultrafast terahertz-field-driven ionic response in ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> // *Phys. Rev. B.* 2016. Vol. 94, № 18. P. 180104.
58. Grübel S., Johnson J.A., Beaud P., Dornes C., Ferrer A., Haborets V., Huber L., Huber T., Kohutych A., Kubacka T., Kubli M., Mariager S.O., Rittmann J., Saari J.I., Vysochanskii Y., Ingold G., Johnson S.L. Ultrafast x-ray diffraction of a ferroelectric soft mode driven by broadband terahertz pulses. 2016.



59. Katayama I., Aoki H., Takeda J., Shimosato H., Ashida M., Kinjo R., Kawayama I., Tonouchi M., Nagai M., Tanaka K. Ferroelectric Soft Mode in a SrTiO<sub>3</sub> Thin Film Impulsively Driven to the Anharmonic Regime Using Intense Picosecond Terahertz Pulses // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, № 9. P. 097401.
60. Li X., Qiu T., Zhang J., Baldini E., Lu J., Rappe A.M., Nelson K.A. Terahertz field-induced ferroelectricity in quantum paraelectric SrTiO<sub>3</sub> // *Science* (80-). 2019. Vol. 364, № 6445. P. 1079–1082.
61. Jiang A.Q., Lee H.J., Hwang C.S., Scott J.F. Sub-Picosecond Processes of Ferroelectric Domain Switching from Field and Temperature Experiments // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22, № 1. P. 192–199.
62. Tagantsev A.K., Stolichnov I., Setter N., Cross J.S., Tsukada M. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66, № 21. P. 214109.
63. Molotskii M., Agronin A., Urenski P., Shvebelman M., Rosenman G., Rosenwaks Y. Ferroelectric Domain Breakdown // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90, № 10. P. 107601.
64. Richman M.S., Rulis P., Caruso A.N. Ferroelectric system dynamics simulated by a second-order Landau model // *J. Appl. Phys.* 2017. Vol. 122, № 9. P. 094101.
65. Musleh A.M., Ong L.-H., Tilley D.R. Effects of extrapolation length  $\delta$  on switching time and coercive field // *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 105, № 6. P. 061602.
66. Musleh Alrub A., Ong L.-H. Thickness dependence of switching time and coercive field in ferroelectric thin films // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109, № 8. P. 084109.
67. Cui L., Han Z., Qiu Z., Hao S., Li X., Che J., Xu Q., Lu T. Landau-Khalatnikov

- Theory for the Hysteresis Loops of a Ferroelectric Thin Film // CHINESE J. Phys. 2014. Vol. 52, № 30. P. 1091–1099.
68. Song T.K. Ferroelectric pulse switching simulation with Landau-Khalatnikov equation of BaTiO<sub>3</sub> // Ferroelectrics. 2001. Vol. 259, № 1. P. 157–162.
  69. Tan E.-K., Osman J., Tilley D.R. Theory of Switching in Bulk First-Order Ferroelectric Materials // Phys. Status Solidi. 2001. Vol. 228, № 3. P. 765–776.
  70. Webb J.F. Nanoscale Ferroelectric Structures: Landau Theory for the Polarization Profile in a Ferroelectric Nano-Box and its Response to an Incident Electromagnetic Field // Glob. J. Technol. Optim. 2015. Vol. 06, № 01.
  71. Razak F., Webb J.F., Murgan R., Ishibashi Y., Osman J. Second-Order Optical Nonlinearities and Related Numerical Estimates in Bulk Ferroelectrics // Ferroelectrics. 2002. Vol. 273, № 1. P. 179–185.
  72. Osman J., Ishibashi Y., Chew K.-H., Tilley D.R., Webb J.F. Nonlinear optics of ferroelectrics // Ferroelectrics. 1999. Vol. 230, № 1. P. 215–220.
  73. Kaplan A.E. Subfemtosecond Pulses in Mode-Locked  $2\pi$  Solitons of the Cascade Stimulated Raman Scattering // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 73, № 9. P. 1243–1246.
  74. Kaplan A.E., Shkolnikov P.L. Electromagnetic “Bubbles” and Shock Waves: Unipolar, Nonoscillating EM Solitons // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 75, № 12. P. 2316–2319.
  75. Genkin G.M. Rabi frequency and nonlinearity of a two-level atom for an ultrashort optical pulse // Phys. Rev. A. 1998. Vol. 58, № 1. P. 758–760.
  76. Kazantseva E. V, Maimistov A.I. Propagation of ultrashort pulses through a nonresonance quadratically nonlinear medium in the unidirectional wave approximation // Quantum Electron. 2000. Vol. 30, № 7. P. 623–628.

77. Kazantseva E. V., Maimistov A.I., Caputo J.-G. Reduced Maxwell-Duffing description of extremely short pulses in nonresonant media // *Phys. Rev. E*. 2005. Vol. 71, № 5. P. 056622.
78. Kazantseva E. V., Maimistov A.I. Propagation and interaction of extremely short electromagnetic pulses in quadratic-nonlinear medium // *Phys. Lett. A*. 1999. Vol. 263, № 4–6. P. 434–438.
79. Kazantseva E. V., Maimistov A.I., Malomed B.A. Propagation and interaction of ultrashort electromagnetic pulses in nonlinear media with a quadratic–cubic nonlinearity // *Opt. Commun.* 2001. Vol. 188, № 1–4. P. 195–204.
80. Оженко С.С., Казанцева Е.В., Маймистов А.И. Распространение ультракоротких импульсов в сегнетоэлектрике, описываемом моделью дюффинга пятого порядка // *НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА*. 2012. Vol. 3, № 1. P. 117–124.
81. Caputo J.-G., Kazantseva E. V., Maimistov A.I. Electromagnetically induced switching of ferroelectric thin films // *Phys. Rev. B*. 2007. Vol. 75, № 1. P. 014113.
82. Maimistov A.I. Interaction of fast and slow varying electromagnetic waves propagating in paraelectric or ferroelectric material // *Nanosyst. Physics, Chem. Math.* 2017. P. 334–338.
83. Qi T., Shin Y.-H., Yeh K.-L., Nelson K.A., Rappe A.M. Collective Coherent Control: Synchronization of Polarization in Ferroelectric  $\text{PbTiO}_3$  by Shaped THz Fields // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 102, № 24. P. 247603.
84. Hegenbarth E. Dielektrische Untersuchung an festen  $(\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}) \text{TiO}_3$ -Lösungen im Konzentrationsbereich von  $x = 0$  bis 0,1 bei tiefen Temperaturen // *Phys. Status Solidi*. 1965. Vol. 9, № 1. P. 191–200.
85. Shirokov V.B., Yuzyuk Y.I., Dkhil B., Lemanov V. V. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}$  // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 79,

№ 14. P. 144118.

86. Анохин А.С., Разумная А.Г., Юзюк Ю.И., Головко Ю.И., Мухортов В.М. Фазовые переходы в пленках титаната бария-стронция на подложках MgO различной ориентации // Физика твердого тела. 2016. Vol. 58, № 10. P. 1956–1963.
87. Anokhin A.S., Yuzyuk Y.I., Lyanguzov N. V., Razumnaya A.G., Stryukov D. V., Bunina O.A., Golovko Y.I., Shirokov V.B., Mukhortov V.M., El Marssi M. Direct transition from the rhombohedral ferroelectric to the paraelectric phase in a (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> thin film on a (111)MgO substrate // EPL (Europhysics Lett. 2015. Vol. 112, № 4. P. 47001.
88. Shirokov V.B., Shakhovoy R.A., Razumnaya A.G., Yuzyuk Y.I. Phenomenological theory of phase transitions in epitaxial Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films on (111)-oriented cubic substrates // J. Appl. Phys. 2015. Vol. 118, № 2. P. 024101.
89. Anokhin A.S., Razumnaya A.G., Yuzyuk Y.I., Golovko Y.I., Mukhortov V.M. Phase transitions in barium–strontium titanate films on MgO substrates with various orientations // Phys. Solid State. 2016. Vol. 58, № 10. P. 2027–2034.
90. Migunov S.N., Volkov A.A., Komandin G.A., Lobanov A.N., Gorshunov B.P., Golovko Y.I., Mukhortov V.M., Yuzyuk Y.I. Dielectric properties of nanometer-thick barium-strontium titanate films // Tech. Phys. 2008. Vol. 53, № 11. P. 1485–1489.
91. Ha J.-Y., Choi J.-W., Kang C.-Y., Karmanenko S.F., Choi D.J., Yoon S.-J., Kim H.-J. Thickness dependent ferroelectric properties of BSTO thin films deposited by RF magnetron sputtering // J. Electroceramics. 2006. Vol. 17, № 2–4. P. 141–144.
92. Golovko Y.I., Mukhortov V.M., Yuzyuk Y.I., Janolin P.E., Dkhil B. Structural phase transitions in nanosized ferroelectric barium strontium titanate films //

- Phys. Solid State. 2008. Vol. 50, № 3. P. 485–489.
93. Müller K.A., Burkard H. SrTiO<sub>3</sub>: An intrinsic quantum paraelectric below 4 K // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 19, № 7. P. 3593–3602.
  94. Nilsen W.G., Skinner J.G. Raman Spectrum of Strontium Titanate // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48, № 5. P. 2240–2248.
  95. Misra M., Kotani K., Kawayama I., Murakami H., Tonouchi M. Observation of TO1 soft mode in SrTiO<sub>3</sub> films by terahertz time domain spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87, № 18. P. 182909.
  96. Han J., Wan F., Zhu Z., Zhang W. Dielectric response of soft mode in ferroelectric SrTiO<sub>3</sub> // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90, № 3. P. 031104.
  97. Ostapchuk T., Petzelt J., Železný V., Pashkin A., Pokorný J., Drbohlav I., Kužel R., Rafaja D., Gorshunov B.P., Dressel M., Ohly C., Hoffmann-Eifert S., Waser R. Origin of soft-mode stiffening and reduced dielectric response in SrTiO<sub>3</sub> thin films // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66, № 23. P. 235406.
  98. Servoin J.L., Luspain Y., Gervais F. Infrared dispersion in SrTiO<sub>3</sub> at high temperature // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 22, № 11. P. 5501–5506.
  99. Khaber L., Beniaiche A., Hachemi A. Electronic and optical properties of SrTiO<sub>3</sub> under pressure effect: Ab initio study // Solid State Commun. 2014. Vol. 189. P. 32–37.
  100. Verma A., Raghavan S., Stemmer S., Jena D. Ferroelectric transition in compressively strained SrTiO<sub>3</sub> thin films // Appl. Phys. Lett. 2015. Vol. 107, № 19. P. 192908.
  101. Coak M.J., Haines C.R.S., Liu C., Guzmán-Verri G.G., Saxena S.S. Pressure dependence of ferroelectric quantum critical fluctuations: tuning the soft phonon mode in strontium titanate. 2019.
  102. Tikhomirov O., Jiang H., Levy J. Local Ferroelectricity in SrTiO<sub>3</sub> // Phys. Rev.

- Lett. 2002. Vol. 89, № 14. P. 147601.
103. Kumar A.S., Suresh P., Kumar M.M., Srikanth H., Post M.L., Sahner K., Moos R., Srinath S. Magnetic and ferroelectric properties of Fe doped SrTiO<sub>3-δ</sub> films // J. Phys. Conf. Ser. 2010. Vol. 200, № 9. P. 092010.
  104. Ma W., Zhu Y., Marwat M.A., Fan P., Xie B., Salamon D., Ye Z.-G., Zhang H. Enhanced energy-storage performance with excellent stability under low electric fields in BNT–ST relaxor ferroelectric ceramics // J. Mater. Chem. C. 2019. Vol. 7, № 2. P. 281–288.
  105. Han K., Luo N., Mao S., Zhuo F., Chen X., Liu L., Hu C., Zhou H., Wang X., Wei Y. Realizing high low-electric-field energy storage performance in AgNbO<sub>3</sub> ceramics by introducing relaxor behaviour // J. Mater. 2019. Vol. 5, № 4. P. 597–605.
  106. Nguyen M.D., Steenwelle R.J.A., te Riele P.M., Dekkers J.M., Blank D.H.A., Rijnders G. Ferroelectric and dielectric properties of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> thin film capacitors // 2009 4th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. 2009. P. 649–652.
  107. Bass M., Franken P.A., Ward J.F., Weinreich G. Optical Rectification // Phys. Rev. Lett. 1962. Vol. 9, № 11. P. 446–448.
  108. Vicario C., Jazbinsek M., Ovchinnikov A. V., Chefonov O. V., Ashitkov S.I., Agranat M.B., Hauri C.P. High efficiency THz generation in DSTMS, DAST and OH1 pumped by Cr:forsterite laser // Opt. Express. 2015. Vol. 23, № 4. P. 4573.
  109. Sitnikov D.S., Romashevskiy S.A., Ovchinnikov A. V., Chefonov O. V., Savel'ev A.B., Agranat M.B. Estimation of THz field strength by an electro-optic sampling technique using arbitrary long gating pulses // Laser Phys. Lett. 2019. Vol. 16, № 11. P. 115302.
  110. Denev S.A., Lummen T.T.A., Barnes E., Kumar A., Gopalan V. Probing

- Ferroelectrics Using Optical Second Harmonic Generation // *J. Am. Ceram. Soc.* / ed. Green D.J. 2011. Vol. 94, № 9. P. 2699–2727.
111. Dolino G., Lajzerowicz J., Vallade M. Second-Harmonic Light Scattering by Domains In Ferroelectric Triglycine Sulfate // *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 2, № 6. P. 2194–2200.
  112. Liu S.W., Chakhalian J., Xiao M., Chen C.L. Second harmonic generation and ferroelectric phase transitions in thick and ultrathin  $\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{0.65}\text{TiO}_3$  films on (001) MgO substrates // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, № 4. P. 042901.
  113. Keens A., Happ H. A study of the ferroelectric phase transition in  $\text{PbHPO}_4$  by optical second-harmonic generation // *J. Phys. C Solid State Phys.* 1988. Vol. 21, № 8. P. 1661–1671.
  114. Yokota H., Uesu Y., Strukov B., Glazer M. Nonlinear Optical Properties and Ferroelectric Phase Transition of  $\text{LaBGeO}_5$  // *Ferroelectrics.* 2009. Vol. 389, № 1. P. 125–131.
  115. Mishina E.D., Misuryaev T. V., Sherstyuk N.E., Lemanov V. V., Morozov A.I., Sigov A.S., Rasing T. Observation of a Near-Surface Structural Phase Transition in  $\text{SrTiO}_3$  by Optical Second Harmonic Generation // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85, № 17. P. 3664–3667.
  116. Varga T., Kumar A., Vlahos E., Denev S., Park M., Hong S., Sanehira T., Wang Y., Fennie C.J., Streiffer S.K., Ke X., Schiffer P., Gopalan V., Mitchell J.F. Coexistence of Weak Ferromagnetism and Ferroelectricity in the High Pressure  $\text{LiNbO}_3$ -Type Phase of  $\text{FeTiO}_3$  // *Phys. Rev. Lett.* 2009. Vol. 103, № 4. P. 047601.
  117. Wang J., Jin K., Gu J., Wan Q., Yao H., Yang G. Direct evidence of correlation between the second harmonic generation anisotropy patterns and the polarization orientation of perovskite ferroelectric // *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7, № 1. P. 9051.

118. Mishina E.D., Sherstyuk N.E., Pevtsov E.P., Vorotilov K.A., Sigov A.S., Moret M.P., Rössinger S.A., Larsen P.K., Rasing T. Local probing of the polarization state in thin Pb(ZrTi)O<sub>3</sub> films during polarization reversal // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78, № 6. P. 796–798.
119. Sherstyuk N.E., Mishina E.D., Lavrov S.D., Buryakov A.M., Marchenkova M.A., Elshin A.S., Sigov A.S. Optical Second Harmonic Generation Microscopy for Ferroic Materials // *Ferroelectrics*. 2015. Vol. 477, № 1. P. 29–46.
120. Uesu Y., Kato N. Multi-purpose nonlinear optical microscope. Its principle and applications to polar thin-film observation // *Phys. Solid State*. 1999. Vol. 41, № 5. P. 688–692.
121. Uesu Y., Kurimura S., Yamamoto Y. Optical second harmonic images of 90° domain structure in BaTiO<sub>3</sub> and periodically inverted antiparallel domains in LiTaO<sub>3</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 1995. Vol. 66, № 17. P. 2165–2167.
122. Kaneshiro J., Kawado S., Yokota H., Uesu Y., Fukui T. Three-dimensional observations of polar domain structures using a confocal second-harmonic generation interference microscope // *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104, № 5. P. 054112.
123. Kaneshiro J., Uesu Y., Fukui T. Visibility of inverted domain structures using the second harmonic generation microscope: Comparison of interference and non-interference cases // *J. Opt. Soc. Am. B*. 2010. Vol. 27, № 5. P. 888.
124. Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser T., Maat M. Probing of ferroelectric surface and bulk domains in RMnO<sub>3</sub> (R=Y, Ho) by second harmonic generation // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66, № 14. P. 144102.
125. van Exter M., Fattinger C., Grischkowsky D. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor // *Opt. Lett.* 1989. Vol. 14, № 20. P. 1128.
126. Valdmanis J., Mourou G., Gabel C. Subpicosecond electrical sampling // *IEEE*



- J. Quantum Electron. 1983. Vol. 19, № 4. P. 664–667.
127. Nahata A., Auston D.H., Heinz T.F., Wu C. Coherent detection of freely propagating terahertz radiation by electro-optic sampling // *Appl. Phys. Lett.* 1996. Vol. 68, № 2. P. 150–152.
  128. Nemoto N., Kanda N., Imai R., Konishi K., Miyoshi M., Kurashina S., Sasaki T., Oda N., Kuwata-Gonokami M. High-Sensitivity and Broadband, Real-Time Terahertz Camera Incorporating a Micro-Bolometer Array With Resonant Cavity Structure // *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* 2016. Vol. 6, № 2. P. 175–182.
  129. Müller R., Bohmeyer W., Kehrt M., Lange K., Monte C., Steiger A. Novel detectors for traceable THz power measurements // *J. Infrared, Millimeter, Terahertz Waves.* 2014. Vol. 35, № 8. P. 659–670.
  130. Blanchard F., Sharma G., Razzari L., Ropagnol X., Bandulet H.-C., Vidal F., Morandotti R., Kieffer J.-C., Ozaki T., Tiedje H., Haugen H., Reid M., Hegmann F. Generation of Intense Terahertz Radiation via Optical Methods // *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 2011. Vol. 17, № 1. P. 5–16.
  131. Sherstyuk N.E., Ivanov M.S., Ilyin N.A., Grishunin K.A., Mukhortov V.M., Kholkin A.L., Mishina E.D. Local electric field distribution in ferroelectric films and photonic crystals during polarization reversal // *Ferroelectrics.* 2016. Vol. 503, № 1. P. 138–148.
  132. Veithen M., Gonze X., Ghosez P. First-Principles Study of the Electro-Optic Effect in Ferroelectric Oxides // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93, № 18. P. 187401.
  133. Wang F. Calculation of the electro-optical and nonlinear optical coefficients of ferroelectric materials from their linear properties // *Phys. Rev. B.* 1999. Vol. 59, № 15. P. 9733–9736.
  134. Mishina E.D., Sherstyuk N.E., Barskiy D.R., Sigov A.S., Golovko Y.I.,

- Mukhorotov V.M., De Santo M., Rasing T. Domain orientation in ultrathin (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> films measured by optical second harmonic generation // *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93, № 10. P. 6216–6222.
135. Aktsipetrov O.A., Fedyanin A.A., Mishina E.D., Rubtsov A.N., van Hasselt C.W., Devillers M.A.C., Rasing T. Probing the silicon-silicon oxide interface of Si(111)SiO<sub>2</sub>Cr MOS structures by DC-electric-field-induced second harmonic generation // *Surf. Sci.* 1996. Vol. 352–354. P. 1033–1037.
136. Ovchinnikov A. V., Chefonov O. V., Mishina E.D., Agranat M.B. Second harmonic generation in the bulk of silicon induced by an electric field of a high power terahertz pulse // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 9753.
137. Овчинников А.В., Чефонов О.В., Агранат М.Б., Гришунин К.А., Ильин Н.А., Писарев Р.В., Кимель А.В., Калашникова А.М. Генерация второй оптической гармоники под действием пикосекундных терагерцовых импульсов в центросимметричном антиферромагнетике NiO // *Письма в ЖЭТФ.* 2016. Vol. 104, № 7. P. 467–474.
138. Прохоров А.М. Справочник по лазерам. 1978. 400 p.
139. Mishina E., Grishunin K., Bilyk V., Sherstyuk N., Sigov A., Mukhortov V., Ovchinnikov A., Kimel A. Ultrafast polarization switching of (BaSr)TiO<sub>3</sub> thin film by a single-period terahertz pulse in a vicinity of phase transition // *Ferroelectrics.* 2018. Vol. 532, № 1. P. 199–207.
140. Chew K.-H., Ong L.-H., Osman J., Tilley D.R. Theory of far-infrared reflection and transmission by ferroelectric thin films // *J. Opt. Soc. Am. B.* 2001. Vol. 18, № 10. P. 1512.
141. Chew K.-H., Osman J., Stamps R.L., Tilley D.R., Webb J.F. Theory of far infrared spectroscopy for ferroelectric size effects // *Integr. Ferroelectr.* 1999. Vol. 23, № 1–4. P. 161–186.
142. Caputo J.-G., Maimistov A.I., Mishina E.D., Kazantseva E. V., Mukhortov

- V.M. High-frequency polarization switching of a thin ferroelectric film // *Phys. Rev. B*. 2010. Vol. 82, № 9. P. 094113.
143. Pertsev N.A., Zembilgotov A.G., Tagantsev A.K. Effect of Mechanical Boundary Conditions on Phase Diagrams of Epitaxial Ferroelectric Thin Films // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80, № 9. P. 1988–1991.
144. Ginzburg V.L. Phase transitions in ferroelectrics: some historical remarks // *Uspekhi Fiz. Nauk*. 2001. Vol. 171, № 10. P. 1091.
145. Shirokov V.B., Yuzyuk Y.I., Kalinchuk V. V., Lemanov V. V. Material constants of (Ba,Sr)TiO<sub>3</sub> solid solutions // *Phys. Solid State*. 2013. Vol. 55, № 4. P. 773–779.
146. Shirokov V.B., Biryukov S. V., Mukhortov V.M., Yuzyuk Y.I. Polarization of thin barium-strontium titanate films by an external electric field // *Tech. Phys.* 2011. Vol. 56, № 8. P. 1175–1180.
147. Мурзин В.Н., Пасынков Р.Е., Соловьев С.П. Сегнетоэлектричество и динамика кристаллической решетки // *Успехи Физических Наук*. 1967. Vol. 92, № 7. P. 427–478.
148. Mishina E., Grishunin K., Bilyk V., Sherstyuk N., Sigov A., Mukhortov V., Ovchinnikov A., Kimel A. Polarization switching in ferroelectric thin film induced by a single-period terahertz pulse // *MRS Adv.* 2018. Vol. 3, № 33. P. 1901–1906.
149. Grishunin K., Bilyk V., Sherstyuk N., Mukhortov V., Ovchinnikov A., Chefonov O., Agranat M., Mishina E., Kimel A. V. Transient Second Harmonic Generation Induced by Single Cycle THz pulses in Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>/MgO // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 697.
150. Jazbinsek M., Puc U., Abina A., Zidansek A. Organic Crystals for THz Photonics // *Appl. Sci.* 2019. Vol. 9, № 5. P. 882.
151. Grischkowsky D., Keiding S. THz time-domain spectroscopy of high T<sub>c</sub>

- substrates // *Appl. Phys. Lett.* 1990. Vol. 57, № 10. P. 1055–1057.
152. Stephens R.E., Malitson I.H. Index of refraction of magnesium oxide // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 1952. Vol. 49, № 4. P. 249.
153. Билык В.Р., Гришунин К.А. Комплексный показатель преломления титаната стронция в терагерцовом диапазоне частот // *Российский Технологический Журнал.* 2019. Vol. 7, № 4. P. 71–80.
154. Jepsen P.U., Cooke D.G., Koch M. Terahertz spectroscopy and imaging - Modern techniques and applications // *Laser Photon. Rev.* 2011. Vol. 5, № 1. P. 124–166.
155. Jepsen P.U., Fischer B.M. Dynamic range in terahertz time-domain transmission and reflection spectroscopy // *Opt. Lett.* 2005. Vol. 30, № 1. P. 29.
156. Kuzmany H. The Dielectric Function // *Solid-State Spectroscopy.* 1998. P. 101–120.
157. Spitzer W.G., Miller R.C., Kleinman D.A., Howarth L.E. Far Infrared Dielectric Dispersion in BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 126, № 5. P. 1710–1721.
158. Barker A.S., Tinkham M. Far-Infrared Ferroelectric Vibration Mode in SrTiO<sub>3</sub> // *Phys. Rev.* 1962. Vol. 125, № 5. P. 1527–1530.
159. Tuinstra F., Koenig J.L. Raman Spectrum of Graphite // *J. Chem. Phys.* 1970. Vol. 53, № 3. P. 1126–1130.
160. Saifi M.A., Cross L.E. Dielectric Properties of Strontium Titanate at Low Temperature // *Phys. Rev. B.* 1970. Vol. 2, № 3. P. 677–684.