

УДК 535.361

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $TlInS_2$ МЕТОДОМ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ

Т.Д.ИБРАГИМОВ<sup>а</sup>, Р.М.САРДАРЛЫ<sup>б</sup>, И.Ш.САДЫХОВ<sup>б</sup>, И.И.АСЛАНОВ<sup>б</sup>

*Институт Физики НАН Азербайджана  
3700143, г.Баку, пр.Г.Джавида, 33<sup>а</sup>*

*Сектор Радиационных Исследований НАН Азербайджана  
370143, г. Баку, пр. Г.Джавида 31а<sup>б</sup>*

Исследована температурная зависимость генерации второй оптической гармоники в кристаллах  $TlInS_2$  в окрестности фазовых переходов. Установлено, что излучение в несоизмеримой фазе возникает только при распространении основной волны вдоль оси сверхструктуры кристалла, а его наличие при определенных геометриях эксперимента подтверждает группу симметрии  $C_2^3$  низкотемпературной полярной фазы. Зависимость спектров от периодического изменения температуры объясняется возникновением долгоживущих метастабильных состояний.

Известно, что излучение на частоте генерации второй оптической гармоники (ГВГ) наблюдается при геометриях эксперимента, отвечающих определенным ненулевым компонентам тензора нелинейной восприимчивости, которые различны для разных групп симметрии. Поэтому исследование температурной зависимости интенсивности ГВГ является не только эффективным методом регистрации фазовых переходов, но также позволяет, хотя и косвенно, судить о симметрии кристалла.

Объектами исследования в данной работе являются слоистые кристаллы тройного соединения  $TlInS_2$ . При комнатной температуре кристаллы  $TlInS_2$  имеют моноклинную структуру и описываются пространственной группой симметрии  $C_{2h}^6$  [1]. Параметры элементарной ячейки  $a$  и  $b$  лежат в плоскости слоя. Моноклинная ось второго порядка направлена вдоль  $b$ . Ось  $c$  составляет небольшой угол с направлением нормали к слоям. При охлаждении кристалла происходят структурные фазовые переходы, включая и переходы в несоизмеримую и соизмеримую полярную фазы. Согласно нейтронографическим исследованиям [2], кристаллы  $TlInS_2$  при температуре  $T_i=216K$  переходят в несоизмеримую фазу с модуляционным вектором  $q_i=(\delta; \delta; 0,25)$ , где  $\delta$  - параметр несоизмеримости, который при  $T_c=201K$  скачком обращается в нуль. При этой температуре кристалл характеризуется учетверением параметра элементарной ячейки  $c$ , возникновением спонтанной поляризации вдоль параметра элементарной ячейки  $b$  [3] и образованием несобственной соизмеримой полярной модулированной фазы [4]. Кроме того, наблюдаются резкие аномалии упругих и оптических свойств вблизи температуры 195K [5-6], вплоть до которого рентгеновские измерения показывают наличие рефлексов сверхструктуры [7]. Аномалии диэлектрических и оптических свойств наблюдаются также при температуре 170K [2-6]. Группа симметрии низкотемпературной фазы экспериментально не установлена.

Ранее нами было обнаружено излучение на частоте ГВГ от приповерхностного слоя кристалла  $TlInS_2$  и исследована ее температурная зависимость [8-9]. В частности, излучение было обнаружено и в несоизмеримой фазе кристалла.

В настоящей работе приводятся результаты исследования ГВГ от объема кристаллов  $TlInS_2$  при различных геометриях эксперимента.

Так как кристаллы  $TlInS_2$  при низких температурах переходят в сегнетоэлектрическую фазу то, согласно феноменологической теории фазовых переходов Ландау, группами симметрии низкотемпературной фазы являются  $C_2$ ,  $C_s$  или  $C_1$ .

Известно, что интенсивность ГВГ определяется величиной нелинейной поляризации среды:

$$P_i(2\omega) = \sum_{jk} d_{ijk} E_j(\omega) E_k(\omega), \quad (1)$$

где  $d_{ijk}$  представляют собой компоненты тензора нелинейной восприимчивости третьего ранга;  $E_j(\omega)$ ,  $E_k(\omega)$  – напряженности полей волны накачки.

Последовательность расположения составляющих электрических полей в (1) значения не имеет, и составляющие нелинейной восприимчивости, описывающие ГВГ, симметричны относительно перестановки двух последних индексов, т.е.  $d_{ijk}=d_{ikj}$ . В связи с этим, индексацию тензора  $d_{ijk}$  можно упростить, введя обозначения Фойгта, где индексы  $j$ ,  $k$  заменяются одним символом  $l$ , принимающим значения от 1 до 6:

$$11 \rightarrow 1; 22 \rightarrow 2; 33 \rightarrow 3; 23=32 \rightarrow 4; 31=13 \rightarrow 5; 12=21 \rightarrow 6.$$

Тензор  $d_{il}$  имеет 18 составляющих и для группы симметрии  $C_2$  (ось второго порядка направлена вдоль оси  $Y$ ) имеет вид:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & 0 & d_{36} \end{pmatrix} \quad (2)$$

Для группы симметрии  $C_s$  (плоскость симметрии перпендикулярна  $Y$ ) соответствующий тензор нелинейной восприимчивости в матричной форме записывается следующим образом:

$$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{25} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & d_{35} & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

Так как группа симметрии  $C_{2h}$  центросимметрична, то все компоненты тензора  $d_{il}$  равны нулю, а для  $C_1$  – все компоненты отличны от нуля.

Используя (1) и (2), для фазы с симметрией  $C_2$  имеем следующие компоненты нелинейной поляризации:

$$\begin{aligned} P_x &= 2d_{14}E_xE_z + 2d_{16}E_xE_y, \\ P_y &= d_{21}E_x^2 + d_{22}E_y^2 + d_{23}E_z^2 + 2d_{25}E_xE_z, \\ P_z &= 2d_{34}E_yE_z + 2d_{36}E_xE_y. \end{aligned} \quad (4)$$

Аналогично, используя (1) и (3), для фазы с симметрией  $C_s$  получим:

$$\begin{aligned} P_x &= d_{11}E_x^2 + d_{12}E_y^2 + d_{13}E_z^2 + 2d_{15}E_xE_z, \\ P_y &= 2d_{24}E_yE_z + 2d_{26}E_yE_x, \\ P_z &= d_{31}E_x^2 + d_{32}E_y^2 + d_{33}E_z^2 + 2d_{35}E_xE_z. \end{aligned} \quad (5)$$

Если кристалл прозрачен как для волны накачки, так и для ГВГ, то можно пренебречь дисперсией и считать величину тензора нелинейной восприимчивости не зависящей от частоты. В результате он становится симметричным относительно перестановки любых двух индексов в  $d_{ijk}$ , что приводит к следующим равенствам:

$$d_{12}=d_{26}; d_{13}=d_{35}; d_{14}=d_{25}=d_{36}; d_{15}=d_{31}; d_{16}=d_{21}; d_{23}=d_{34}; d_{24}=d_{32}.$$

Геометрии эксперимента, отвечающие той или иной компоненте тензора нелинейной восприимчивости, и при которых должна возникнуть ГВГ для фаз, описываемых группами симметрии  $C_2$  и  $C_s$ , приведены на рисунках 1 и 2, соответственно.

Таким образом, анализ показывает, что отличные от нуля нелинейные оптические коэффициенты для групп симметрии  $C_2$  и  $C_s$  различны и только исследование ГВГ при различных геометриях эксперимента, может однозначно указывать на действительную симметрию низкотемпературной фазы  $\text{PInS}_2$ .

Кристаллы были выращены в вакуированных кварцевых ампулах модифицированным методом Бриджмена. Образцы скалывались по плоскости спайности (001), вырезались в направлениях параллельном и перпендикулярном моноклинной оси кристалла. Измерения проводились на образцах с типичными размерами  $5 \cdot 5 \cdot 10 \text{ мм}^3$ . Возбуждение ГВГ осуществлялось неодимовым лазером ЛТ-702 с длиной волны  $1,064 \text{ мкм}$  с частотой генерации импульсов  $150 \text{ Гц}$  и средней мощностью  $1 \text{ МВт}$ . При этих условиях

кристалл практически прозрачен как для основной волны, так и для излучения ГВГ. Излучение регистрировалось в режиме непрерывной записи спектра с помощью монохроматора МДР-3. Измерения проводились в режиме нагрева в температурном интервале  $96 \div 293K$ .

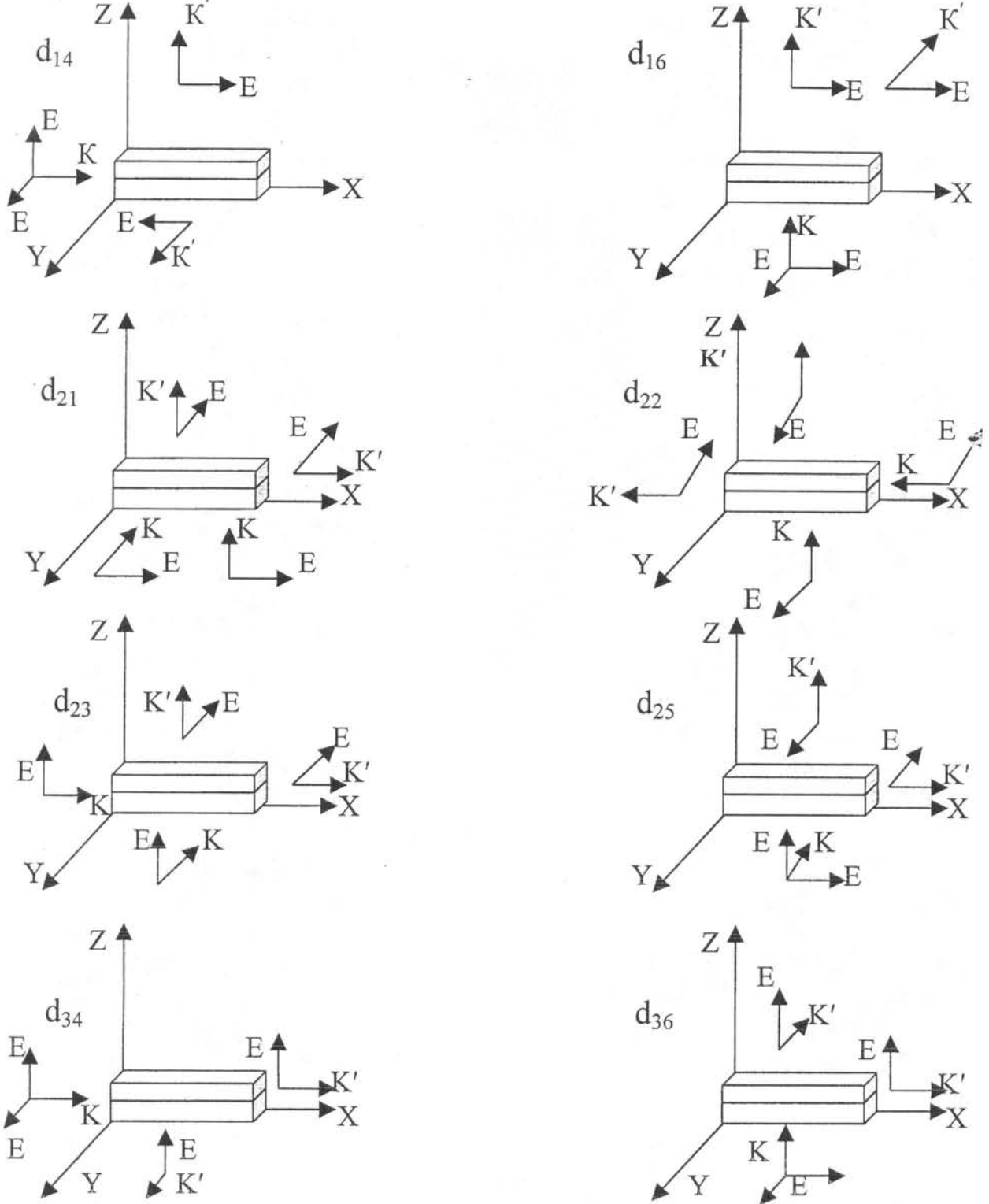


Рис.1.

Геометрии эксперимента, отвечающие ненулевым компонентам тензора нелинейной восприимчивости фазы с группой симметрии  $C_2$  ( $K$  и  $K'$  - волновые векторы основной волны и ГВГ, соответственно)

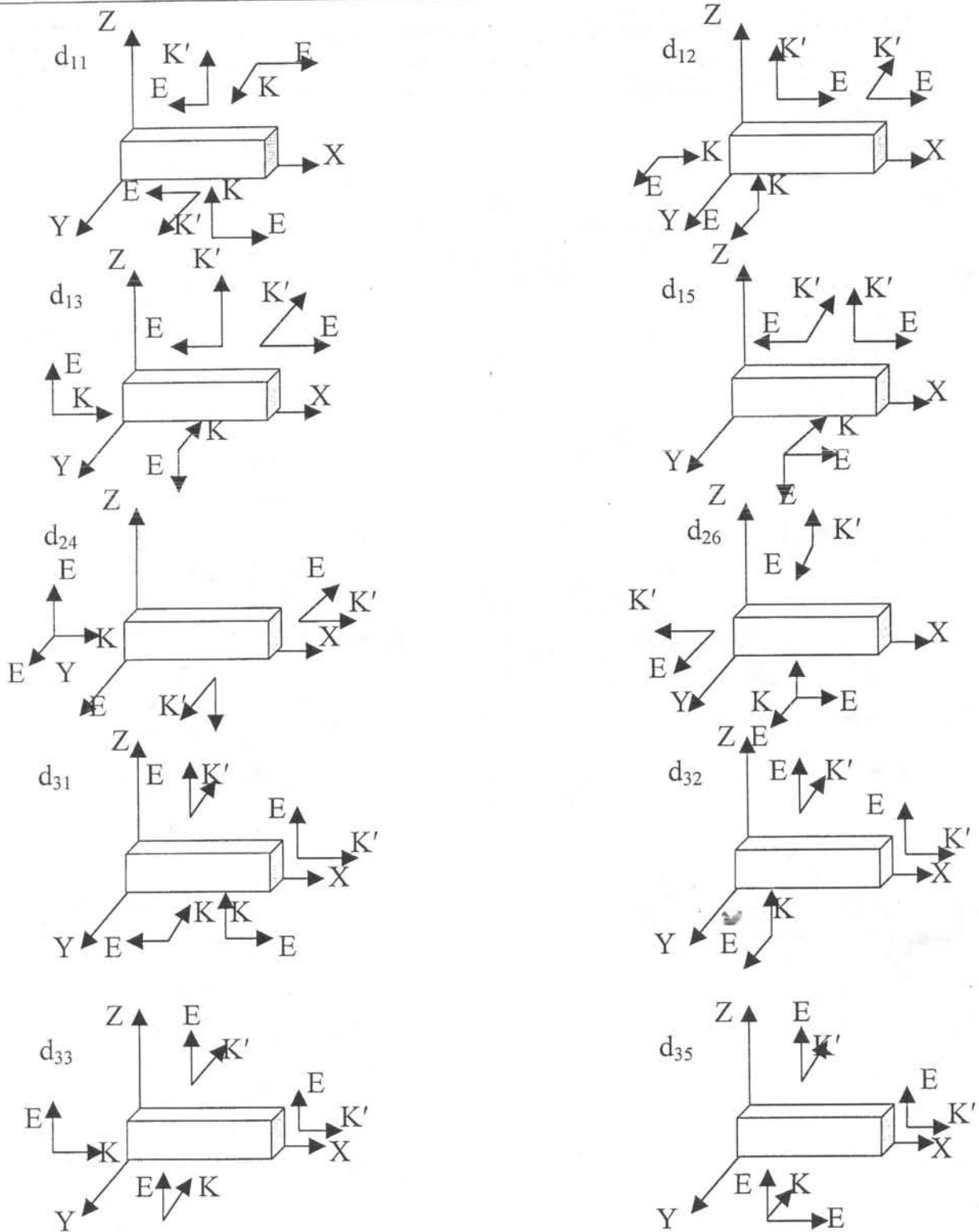
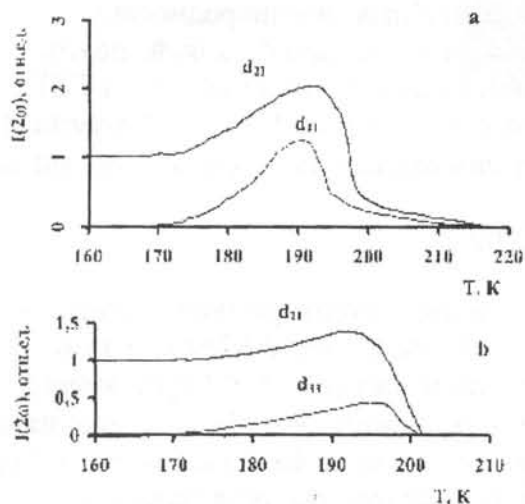


Рис.2

Геометрии эксперимента, отвечающие ненулевым компонентам тензора нелинейной восприимчивости фазы с группой симметрии  $C_s$  ( $K$  и  $K'$  - волновые векторы основной волны и ГВГ, соответственно).

Особенности регистрации излучения ГВГ от всего объема кристалла позволяли широко варьировать условия эксперимента и получать сигнал ГВГ, отвечающий различным нелинейным оптическим коэффициентам  $d_{ij}$ . Наиболее характерные зависимости приведены на Рис.3. Анализ всех температурных зависимостей ГВГ показал, что при температурах выше 216К излучение ГВГ не регистрируется. В температурном интервале 201÷216К оно наблюдается, хотя и относительно слабо, во всех случаях, когда



основная волна падает перпендикулярно слоям. При температурах 170÷201К излучение ГВГ имеет максимальную величину и наблюдается при всех конфигурациях эксперимента. И наконец, при температурах ниже 170К излучение ГВГ наблюдается только при геометриях, отвечающих независимым коэффициентам  $d_{21}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{22}$  и  $d_{36}$ .

**Рис.3.**

Температурная зависимость ГВГ при распространении основной волны перпендикулярно (а) и параллельно (б) слоям.

Обнаружено также, что после трех – четырехкратного повторения цикла охлаждения и нагрева в тот же день интенсивность ГВГ в интервале температур 170÷201К резко уменьшается, достигая уровня интенсивности ГВГ ниже 170К при геометриях, отвечающих  $d_{21}$ ,  $d_{23}$ ,  $d_{22}$  и  $d_{36}$ , и практически исчезает при остальных геометриях эксперимента. Скорость изменения температуры варьировалась от 0,3 до 1,0К/мин и не влияла на полученные зависимости интенсивности ГВГ от температуры. Восстановление первоначальной картины температурной зависимости ГВГ происходит через несколько дней после выдержки образца при комнатной температуре. Воспроизводимые результаты получаются при проведении одного температурного цикла в день.

Группа симметрии высокотемпературной фазы имеет инверсию, поэтому запрещена ГВГ, что подтверждается экспериментом. Усредненной симметрией несоизмеримой фазы, как показано в работе [10], является группа симметрии высокотемпературной фазы. Но, с другой стороны, локальная симметрия несоизмеримой фазы ниже усредненной, и именно она определяет излучение ГВГ. В несоизмеримой фазе кристалл можно представить в виде слоев, перпендикулярных оси сверхструктуры  $c$ , внутри которых сохраняется трансляционная симметрия. Группа поворотов каждого слоя состоит только из элемента идентичности, поэтому  $d_{ij}$  отличны от нуля. В связи с этим, при распространении основной волны вдоль  $c$  возможно возбуждение ГВГ. Подобный экспериментальный результат был получен также для кристаллов фторбериллата аммония в работе [11].

Учитывая учетверение элементарной ячейки вдоль  $c$  и появление спонтанной поляризации вдоль  $b$  ниже температуры  $T_C$ , можно показать, что пространственной группой симметрии низкотемпературной фазы должна быть  $C_2^3$  [12]. Так как эксперименты проводились в области относительной прозрачности кристалла как для основной волны, так и для ГВГ, то отличными от нуля независимыми компонентами тензора нелинейной восприимчивости для этой группы симметрии являются  $d_{36}$ ,  $d_{21}$ ,  $d_{23}$  и  $d_{22}$ . Наличие излучения ГВГ ниже температуры 170К именно при тех геометриях эксперимента, которые отвечают указанным выше нелинейным коэффициентам, подтверждает группу симметрии  $C_2^3$  низкотемпературной фазы.

Рассматривая возможные механизмы аномального поведения интенсивности ГВГ в температурном интервале 170÷201К можно отметить, что наиболее вероятной причиной этого является возникновение хаотически расположенных долгоживущих метастабильных состояний при этих температурах. Эти состояния обусловлены нарушением регулярности в расположении доменных стенок, которым мешает двигаться к положению равновесия базисная решетка [13]. Эффект усиливается из-за наличия многочисленных дефектов в структуре реальных кристаллов  $\text{TlInS}_2$ . При первоначальном цикле охлаждения и нагрева такая фаза характеризуется наличием крупномасштабных неоднородностей, которые уменьшают локальную симметрию кристалла, доводя ее до самой низкой, поэтому при всех геометриях эксперимента наблюдается относительно большая величина ГВГ. При последующих циклах размеры неоднородностей уменьшаются, и кристалл в температурном интервале 170÷201К приобретает симметрию фазы, существующей ниже 170К.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают теоретически предсказанную группу симметрии  $C_2^3$  кристалла при низких температурах. В то же время при проведении первоначального цикла охлаждения и нагрева симметрия кристалла в интервале температур 170÷201К низкая, что объясняется наличием долгоживущих метастабильных состояний. Излучение ГВГ в несоизмеримой фазе наблюдается только при распространении основной волны вдоль оси сверхструктуры из-за низкой локальной симметрии вдоль этого направления.

1. W. Henkel, H.D.Hochheimer, C.Carlone, A.Werner, S.Ves, H.G.Schnering. *Phys. Rev. B*, **26** (1982) 3211.
2. С.Б.Вахрушев, В.В.Жданова, Б.Е.Квятковский, Н.М.Окунева, К.Р.Аллахвердиев, Р.А.Алиев, Р.М.Сардарлы, *Письма в ЖЭТФ*, **39** (1984) 245.
3. Р.А.Алиев, К.Р.Аллахвердиев, А.И.Баранов, Н.Р.Иванов, Р.М.Сардарлы, *ФТТ*, **26** (1984) 1271.
4. К.Р.Аллахвердиев, Н.Д.Ахмед-заде, Т.Г.Мамедов, М.Ю.Сеидов, *Физ. низких температур*, **26** (2000) 76.
5. Р.А.Сулейманов, М.Ю.Сеидов, Ф.М.Салаев, Ф.А.Микаилов, *ФТТ*, **35** (1993) 348.
6. Т.Д.Ибрагимов, *Журн. прикл. спектроскопии*, **54** (1991) 848.
7. А.У.Шелег, О.Б.Плющ, В.А.Алиев, *ФТТ*, **36** (1994) 226.
8. А.Г.Абдуллаев, А.М.Агальцов, В.С.Горелик, Т.Д.Ибрагимов, *КСФ*, №5 (1986) 14.
9. В.С.Горелик, А.М.Агальцов, Т.Д.Ибрагимов, *Журн. прикл. спектроскопии*, **49** (1988) 661.
10. В.А.Головко, А.П.Леванюк, *ЖЭТФ*, **77** (1979) 1556.
11. А.Н.Втиурин, В.Ф.Шабанов, К.С.Александров, *ЖЭТФ*, **77** (1979) 2358.
12. T.D.Ibragimov, N.T.Mamedov, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **145** (1988) K103.]
13. Б.А.Струков, *Известия АН СССР, Сер. Физическая*, **51** (1987) 1717.

## $\text{TlInS}_2$ KRİSTALLARINDA İKİNCİ OPTİK HARMONİKA QENERASİYASI ÜSULU İLƏ TƏDQIQI

T.D.İBRAHİMOV, R.M.SƏRDARLI, İ.Ş.SADİGOV, İ.İ.ASLANOV

Faza keçidləri ətrafında  $\text{TlInS}_2$  kristallarında ikinci optik harmonika qenerasiyasının temperaturdan asılılığı tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, ölçüyə uyşmayan fazada şalanma oxu boyunca əsas dalğaların yayılması nəticəsində əmələ gəlir və onun müəyyən təcrübə həndəsələrində mövcudluğu aşağı temperatur polyar fazanın  $C_2^3$  simetriya qrupunu təsdiq edir. Spektrlərin temperaturun periodik dəyişməsindən asılılığı uzunömürlü metastabil halların yaranmağı ilə izah olunur.

INVESTIGATION OF  $TlInS_2$  CRYSTALS BY SECOND OPTICAL HARMONIC GENERATION  
METHOD

T.D. IBRAHIMOV, R.M. SARDARLY, I.Sh. SADIGOV, I.I. ASLANOV

The temperature dependence of the second optical harmonic generation in  $TlInS_2$  crystals in the vicinity of phase transitions has been investigated. It was established that in the incommensurate phase the generation is observed only on propagation of the general wave along the superstructure axis and its existence at certain geometry of experiment confirms the group symmetry  $C_3^2$  of low-temperature polar phase. The dependence of spectra of the periodic change of temperature is explained by the origin of longliving metastable states.

Редактор: С. Рагимов