бо модельных параметров, хорошо воспроизводит экспериментальные данные. Этот вывод подкреплен сравнением теории с экспериментом по дифференциальному сечению рассеяния (рис. 3).

4. Итак, в изложенном подходе фундаментальность построения оптического потенциала удачно сочетается с простотой и небольшим объемом необходимых вычислений. Распространяя его на тяжелые ядра, следует позаботиться об оптимальном способе учета кулоновского взаимодействия. Результаты рассмотрения этого вопроса будут изложены особо.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Shepard J. R., McNeil J. A., Wallace S. J.//Phys. Rev. Lett. 1983. **50**. P. 1443. [2] McNeil J. A., Ray L., Wallace S. J.//Phys. Rev. 1983. **C27**. P. 2123. [3] Ray L., Hoffmann G. W.//Phys. Rev. 1985. **C31**. P. 538. [4] Clark B. C. et al.//Phys. Rev. Lett. 1983. **50**. P. 1644. [5] McNeil J. A., Shepard J. R., Wallace S. J.//Phys. Rev. Lett. 1983. **50**. P. 1439. [6] Amado R. D., Piekarewicz J., Sparrow D. A.//Phys. Rev. 1983. **C28**. P. 1663. [7] Wallace S. J., Friar J. L.//Phys. Rev. 1984. **C29**. P. 956. [8] Hoffmann G. W. et al.//Phys. Rev. Lett. 1981. **47**. P. 1436. [9] Igo G. et al.//Phys. Lett. 1979. **81B**. P. 151. [10] Decharge J. et al.//Nucl. Phys. 1981. **A358**. P. 203c. [11] Horowitz C. J., Serot B. D.//Nucl. Phys. 1981. **A368**. P. 503.

Поступила в редакцию
29.12.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 3

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 621.373.826

ТЕОРИЯ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ВТОРОГО ПОРЯДКА ЦЕНТРОСИММЕТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ НАЛИЧИИ НЕОДНОРОДНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев, В. В. Яковлев

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Показано, что неоднородная деформация приводит к появлению сильной дипольной квадратичной восприимчивости центросимметричного кристалла. На основе развитой теории интерпретируются эксперименты по генерации эффективной второй гармоники на отражение от кремния.

1. **Введение.** В последние годы для регистрации морфологических изменений структуры и быстропротекающих процессов на поверхности твердого тела широко используется метод генерации второй гармоники (ГВГ) на отражение (см. обзор [1]). Особый интерес представляет исследование центросимметричных кристаллов: в этом случае объемный дипольный вклад в квадратичную нелинейную восприимчивость равен нулю и ГВГ обусловлена относительно слабыми объемной квадрупольной и поверхностной дипольной квадратичными восприимчивостями [2—6]. Однако при изменении локальной симметрии кристалла может происходить снятие запрета на объемный дипольный вклад в квадратичную восприимчивость, и поэтому становится возможным наблюдение достаточно сильной по интенсивности «дипольной» второй гармоники.

Одной из причин изменения локальной симметрии приповерхностной области кристалла может стать ее неоднородная деформация. Такая деформация может возникать в двух- и многослойных диэлектрических структурах, а также вследствие импульсных механических напряжений, наводимых в приповерхностных слоях полупроводниковых кристаллов фотоиндуцированной неоднородной электронно-дырочной плазмой, генерируемой при междузонном поглощении мощных коротких лазерных импульсов и т. п.

Во всех перечисленных случаях метод ГВГ от поверхности полупроводника может служить хорошим индикатором неоднородных напряжений, нарушения симметрии поверхностных слоев и для определения величин возникающих деформаций. Поэтому представляет практический интерес развитие теории квадратичной объемной дипольной восприимчивости, обусловленной неоднородными деформациями.

Проблема влияния деформаций на оптические нелинейные свойства неоднократно обсуждалась. Детально развита теория изменения спектра фононных линий и тензора комбинационного рассеяния в твердых телах под давлением (см., напр., [7, 8]). Однако во всех работах до сих пор рассматривались случаи однородного сжатия нелинейного кристалла, которое не снимает центра инверсии кристалла и, следовательно, не может привести к появлению объемной дипольной нелинейной восприимчивости второго порядка в центросимметричных кристаллах.

Ранее, в [9], нами была предложена простая теория, позволяющая оценить величину квадратичной восприимчивости центросимметричного кристалла в присутствии деформации.

В настоящей работе мы развиваем более детальную теорию нелинейной квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)}_{ijk}$ в присутствии неоднородной деформации в рамках так называемой модели кулоновского ангармонизма [10]. Эта теория дает возможность рассчитывать нелинейные восприимчивости второго и более высокого порядков, опираясь на взаимное расположение атомов в кристаллической решетке.

2. **Основные уравнения.** При действии на кристалл электрического поля световой волны с частотой, значительно превышающей собственные частоты колебания ионов, индуцированная поляризация является чисто электронной, т. е. поле вызывает смещение только заряженного электронного облака относительно ядер. Электронный дипольный момент оболочки i-го атома в ячейке кристалла $(1<i\leqslant m)$ $\boldsymbol{\mu}^i$ выражается через смещение оболочки от равновесного положения по формуле $\boldsymbol{\mu}^i=a^i\mathbf{W}^i$, где a^i — заряд i-й оболочки.

Потенциальная энергия системы состоит из энергии кулоновского взаимодействия и энергии отталкивания электронных оболочек, возникающих вследствие взаимопроникновения оболочек соседних атомов (сил перекрытия). В дальнейшем мы рассмотрим приближение слабо перекрывающихся электронных оболочек и будем пренебрегать энергией отталкивания. Тогда при смещении оболочек относительно равновесного положения приращение потенциальной энергии имеет вид

$$\Delta U=-\sum_{i=1}^{m}\sum_{\alpha=1}^{3}\mu^i_\alpha\mathscr{E}^i_\alpha, \tag{1}$$

где $\vec{\mathscr{E}}^i$ — внутреннее поле, действующее на i-й атом в решетке. Это поле можно разложить в ряд по степеням смещения $\mathbf{W}^i$:

$$\mathscr{E}^i_\alpha=\sum_{\beta=1}^{3}\sum_{k=1}^{m}g^{ik}_{\alpha\beta}a^kW^k_\beta+\frac{1}{2}\sum_{\beta,\gamma=1}^{3}\sum_{k=1}^{m}f^{ik}_{\alpha\beta\gamma}a^kW^k_\beta W^k_\gamma+\ldots, \tag{2}$$

здесь $g^{ik}_{\alpha\beta}=g_0\delta_{\alpha\beta}+\sum\limits_{\gamma=1}^{3} f^{ik}_{\alpha\beta\gamma}u^{(k)}_\gamma$, $f^{ik}_{\alpha\beta\gamma}$ — структурные коэффициенты внутреннего поля, которые могут быть точно рассчитаны исходя из данных о кристаллической структуре (см. [10]), $\mathbf{u}^{(k)}$ — смещение k-го атома от положения равновесия, g_0 — фактор Лорентца, который по своему физическому смыслу описывает поле, действующее на ионы в решетке и обусловленное средой за пределами полости Лорентца.

Тогда полный гамильтониан системы электронных оболочек запишется в виде

$$\mathcal{H}=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m}\sum_{\alpha=1}^{3} m^i(\dot{W}^i_\alpha)^2+\Delta U-\sum_{i=1}^{m}\mu^i\mathbf{E}, \tag{3}$$

где m^i — эффективная масса электронной оболочки i-го атома, $\mathbf{E}$ — внешнее поле, которое зададим в виде $\mathbf{E}=\frac{1}{2}(\mathbf{E}_0e^{-i\omega t}+\text{к. с.})$.

Гамильтоновы уравнения движения с учетом (2), (3) имеют вид

$$m^i\ddot{W}^i_\alpha+\sum_{\beta=1}^{3}\sum_{k=1}^{m} a^ia^kW^k_\beta\left(g_0\delta_{\alpha\beta}+\sum_{\gamma=1}^{3} f^{ik}_{\alpha\beta\gamma}U^{(k)}_\gamma\right)=$$

$$=-a^iE_\alpha+\sum_{\beta,\gamma=1}^{3}\sum_{k=1}^{m}\left(-\frac{1}{2}\right)a^ia^kf^{ik}_{\alpha\beta\gamma}W^k_\beta W^k_\gamma. \tag{4}$$

Решение системы (4) ищется, как обычно, методом последовательных приближений в виде ряда по степеням поля $\mathbf{E}$ (см. [10]):

$$\mathbf{W}^i=\mathbf{W}^{(1)i}+\mathbf{W}^{(2)i}+\ldots,\ \text{где}\ \mathbf{W}^{(1)i}=(\mathbf{W}^{(1)i}_0e^{-i\omega t}+\text{к. с.})/2;$$
$$\mathbf{W}^{(2)i}=(\mathbf{W}^{(2)i}e^{-2i\omega t}-\text{к. с.})/2. \tag{5}$$

Выражение для поляризации имеет вид

$$P_\alpha=\sum_{i=1}^{m}N^ia^i(W^{(1)i}_\alpha(\omega)+W^{(2)i}_\alpha(2\omega)+\ldots)=\sum_{\beta=1}^{3}\chi^{(1)}_{\alpha\beta}E_\beta(\omega)+$$
$$+\sum_{\beta,\gamma=1}^{3}\chi^{(2)}_{\alpha\beta\gamma}E_\beta(\omega)E_\gamma(\omega)+\ldots, \tag{6}$$

где N^i — число атомов i-го сорта в единице объема.

3. **Вычисление тензора нелинейной квадратичной восприимчивости центросимметричных кристаллов в присутствии неоднородной деформации.** В центросимметричных кристаллах Si, Ge (класс симметрии $m3m$) электронные оболочки всех атомов имеют одинаковый заряд и массу, т. е. $a^i=a^k=a$, $m^i=m^k=m$.

Если деформация отсутствует, то, положив в уравнениях (4), (5) $\mathbf{u}=0$, с учетом (6) получаем, что в центросимметричных кристаллах, состоящих из однотипных атомов, $\chi^{(2)}_{\alpha\beta\gamma}\sim\sum\limits_{i,k=1}^{m} f^{ik}_{\alpha\beta\gamma}$.

В объеме центросимметричного кристалла $f^{ik}_{\alpha\beta\gamma}=-f^{ki}_{\alpha\beta\gamma}$ и, следовательно, $\chi^{(2)}_{\alpha\beta\gamma}=0$.

На поверхности кристалла $f^{ik}_{\alpha\beta\gamma}\neq-f^{ki}_{\alpha\beta\gamma}$, так как i-й и k-й атомы отличаются друг от друга по своему положению относительно поверхности. Это нарушение симметрии приводит к образованию поверхностного вклада в дипольную нелинейную восприимчивость второго порядка. В. Н. Задков, Л. Б. Мейснер и Т. Шредер рассчитали его величину [11]. Однако мы не будем учитывать этот небольшой поверхностный вклад и будем считать, что между структурными коэффициентами в приповерхностных областях выполняются те же соотношения, что и в объеме кристалла.

Пусть теперь имеется отличная от нуля деформация поверхностного слоя, которая изменяется по направлению η вдоль нормали к поверхности кристалла:

$$\mathbf{u}=\vec{\mathscr{F}}(|\eta|), \tag{7}$$

где $\vec{\mathscr{F}}$ — некоторая медленно меняющаяся функция $(|\vec{\mathscr{F}}(a_э)-\vec{\mathscr{F}}(0)|\ll\ll|\vec{\mathscr{F}}(0)|,\ |\vec{\mathscr{F}}(a_э)|$, $a_э$ — размер элементарной ячейки кристалла), описывающая изменение деформации по глубине.

Электронная оболочка каждого атома может быть представлена в виде суперпозиции четырех оболочек с зарядами $a/4$, вытянутых вдоль направления связи в кристалле и не взаимодействующих друг с другом. Эти оболочки различаются по их расположению относительно направления изменения деформации, поэтому необходимо вычислить смещение каждой из этих оболочек, а затем просуммировать их. Это рассмотрение во многом похоже на метод sp^3-орбиталей [12], который используется для вычисления нелинейных восприимчивостей кристаллов.

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением низкочастотного приближения, когда световые частоты много меньше частоты колебания электронной оболочки, что соответствует пренебрежению междузонным резонансом в полупроводнике (это приближение часто используется для расчетов нелинейных восприимчивостей [12—14]).

Отличны от нуля лишь те коэффициенты $f^{ik}_{\alpha\beta\gamma}$, у которых различны все три нижних индекса. Обозначая в этом случае $f^{ik}_{xyz}=f^{ik}_{zyx}$ через f, из (4)—(6) получаем

$$\begin{cases} g_0W^{(1)i}_{0x}+fW^{(1)i}_{0y}u^{(i)}_z+fW^{(1)i}_{0z}u^{(i)}_y=-\dfrac{1}{a}E_{0x}, \\ fW^{(1)i}_{0x}u^{(i)}_z+g_0W^{(1)i}_{0y}+fW^{(1)i}_{0z}u^{(i)}_x=-\dfrac{1}{a}E_{0y}, \\ fW^{(1)i}_{0x}u^{(i)}_y+fW^{(1)i}_{0y}u^{(i)}_x+g_0W^{(1)i}_{0z}=-\dfrac{1}{a}E_{0z}, \end{cases} \tag{8}$$

$$\begin{cases} g_0W^{(2)i}_{0x}+fW^{(2)i}_{0y}u^{(i)}_z+fW^{(2)i}_{0z}u^{(i)}_y=-fW^{(1)i}_{0y}W^{(1)i}_{0z}, \\ fW^{(2)i}_{0x}u^{(i)}_z+g_0W^{(2)i}_{0y}+fW^{(2)i}_{0z}u^{(i)}_x=-fW^{(1)i}_{0z}W^{(1)i}_{0x}, \\ fW^{(2)i}_{0x}u^{(i)}_y+fW^{(2)i}_{0y}u^{(i)}_x+g_0W^{(2)i}_{0z}=-fW^{(1)i}_{0x}W^{(1)i}_{0y}. \end{cases} \tag{9}$$

Система уравнений (8)—(9) может быть разрешена в общем виде. Мы, однако, запишем приближенное решение с учетом малости параметра $\varepsilon=f|\mathbf{u}|/g_0\simeq0{,}2$ (при $g_0\simeq(4\pi/3)a_э^{-3}$, $f\simeq300\ a_э^{-4}$, $|\mathbf{u}|\simeq$

$\simeq 2{,}5\cdot 10^{-3}\,a_э$). В этом случае с учетом разных вкладов атомов, указанных двух типов, имеем для x-компоненты:

$$W_{0x}^{(2)1}+W_{0x}^{(2)2}=\frac{f^2}{a^2g_0^5}\,(3E_x^2f\,(u_y^{(2)}u_z^{(2)}-u_y^{(1)}u_z^{(1)})+E_y^2g_0\,(u_x^{(2)}+u_x^{(1)})+$$
$$+E_z^2g_0\,(u_x^{(2)}+u_x^{(1)})+E_xE_yg_0\,(u_y^{(2)}+u_y^{(1)})+E_xE_z\,(u_z^{(2)}+u_z^{(1)})\,g_0+$$
$$+2E_yE_z\,((u_y^{(2)})^2+(u_z^{(2)})^2-(u_y^{(1)})^2-(u_z^{(1)})^2)). \qquad (10)$$

Аналогичные выражения можно записать и для других компонент.

Формула (10) определяет квадратичное по полю смещение электронной оболочки, направленной вдоль одной связи. Видно, что в случае однородной деформации, т. е. когда для соседних атомов выполняется соотношение $\mathbf{u}^{(1)}=-\mathbf{u}^{(2)}$, правая часть (11) обращается в нуль, что означает $\chi^{(2)}_{\alpha\beta\gamma}=0$.

Если же деформация неоднородна ($\mathbf{u}$ изменяется по закону (7)), получим, что для двух соседних атомов $u_\alpha^{(2)}=-u_\alpha^{(1)}-\frac{1}{|\boldsymbol{\tau}|}\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\eta}\times$ $\times\, u_\alpha^{(1)}(\boldsymbol{\eta}\boldsymbol{\tau})$, где $|\boldsymbol{\eta}|=1$, $\boldsymbol{\tau}$ — вектор, направленный по направлению связи между атомами «1» и «2», а $|\boldsymbol{\tau}|$ — расстояние между соответствующими атомами.

4. **Оценка величины $\chi^{(2)}_{ijk}$ для различных видов деформаций.**

Деформации, наведенные фотоиндуцированной электронно-дырочной плазмой. При сильном ($E\sim$ ~ 1 Дж/см^2) пикосекундном воздействии на поверхность полупроводника лазерным излучением с длиной волны $\lambda=0{,}53$ мкм (глубина поглощения $L=1/\Gamma\sim 10^{-4}-10^{-5}$ см) в приповерхностном слое могут возникнуть наведенные плотной электронно-дырочной плазмой большие по величине ($\operatorname{div}\mathbf{u}\sim 10^{-2}$) и сильно неоднородные $\left(\frac{1}{|\boldsymbol{\tau}|}\frac{\partial\mathcal{F}}{\partial\eta}=\Gamma\sim\right.$ $\left.\sim 10^4-10^5\text{ см}^{-1}\right)$ деформации. В этом случае вклад неоднородных деформаций в квадратичную нелинейную восприимчивость становится значительным.

Действительно, если положить $\operatorname{div}\mathbf{u}=10^{-2}$, $\Gamma=5\cdot 10^4$ см$^{-1}$, то тогда суммирование выражений (10) для поверхности (001) дает следующие значения отличных от нуля компонент тензора $\chi^{(2)}_{ijk}$:

$$\chi^{(2)}_{zxx}=\chi^{(2)}_{zyy}=\chi^{(2)}_{xzx}=\chi^{(2)}_{yzy}\simeq 2\cdot 10^{-9}\text{ ед. СГС};\ \chi^{(2)}_{zzz}\simeq 1{,}2\cdot 10^{-9}\text{ ед. СГС}. \qquad (11)$$

Для сравнения с величиной вклада квадрупольной нелинейной восприимчивости рассмотрим величину $\chi^{(2)}_{Q,\text{эфф}}=|\chi^{(2)}_Q|\,|\mathbf{k}|$ ($\mathbf{k}$ — волновой вектор), которая позволяет сравнить соотношение вкладов квадратичной квадрупольной и дипольной, обусловленной деформациями, нелинейных восприимчивостей. Используя оценку из [6], получим $\chi^{(2)}_{Q,\text{эфф}}\sim 10^{-10}-10^{-9}$ ед. СГС. Таким образом, вклад, обусловленный неоднородными деформациями, в квадратичную нелинейность превосходит квадрупольный вклад, что, в частности, позволяет объяснить наблюдение авторами [3] достаточно сильной ГВГ «дипольного» типа.

Деформации, вызванные окислением поверхности центросимметричных кристаллов. В этом случае деформации кристалла, возникающие на поверхности (см. экспериментальные работы [15—16]) в результате несоответствия теплофизических параметров окисленного и кристаллического кремния, также затухают с глубиной. Нахождение явного вида функции $\mathcal{F}(\eta)$ представляет собой отдельную задачу. Для простоты допустим, что деформации затухают в глубину на расстояниях $l_{эфф}$ порядка 10—12 атомных слоев (в действительности же это расстояние может сильно меняться, например ввиду возможности образования дислокаций несоответствия [17], которые могут проникать на большие глубины). Следует, однако, отметить, что конечное значение интенсивности ВГ практически не зависит от $l_{эфф}$, так как эффективная длина, на которой происходит процесс ГВГ, пропорциональна $l_{эфф}$, а значение $\chi^{(2)}_{ijk}$ обратно пропорционально $l_{эфф}$.

Полагая, что деформации равны $\operatorname{div}\mathbf{u}=10^{-2}$ и глубина проникновения деформаций $l_{эфф}=40$ Å, для поверхности (001) получаем следующие значения компонент тензора $\chi^{(2)}_{ijk}$:

$$\chi^{(2)}_{zxx}=\chi^{(2)}_{zyy}=\chi^{(2)}_{xzx}=\chi^{(2)}_{yzy}=1\cdot10^{-7}\ \text{ед. СГС};\ \chi^{(2)}_{zzz}=6\cdot10^{-8}\ \text{ед. СГС}. \qquad (13)$$

Итак, в случае окисления поверхности полупроводника типа Si, Ge возникающие при этом деформации приводят к значительной величине нелинейной восприимчивости второго порядка, превосходящей по величине квадрупольный вклад. Это может приводить к увеличению сигнала ВГ, что экспериментально наблюдалось в нашей лаборатории [18].

5. **Заключение.** Таким образом, мы развили микроскопическую теорию возникновения дипольных оптических квадратичных нелинейностей в деформированных приповерхностных слоях центросимметричных кристаллов. Как показывает расчет, при воздействии мощных ($I \geqslant 10^{10}$ Вт/см^2) лазерных импульсов, а также при окислении поверхности и в других ситуациях, сопровождающихся возникновением неоднородных деформаций, появляется дополнительный, ранее не учитываемый вклад в квадратичную восприимчивость. Зависимость этого вклада от величины деформации дает возможность экспериментального измерения тензора деформаций с помощью метода ГВГ от поверхности кристалла.

Авторы признательны Л. Б. Мейснеру и В. Н. Задкову за плодотворные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Ахманов С. А., Емельянов В. И., Коротеев Н. И., Семиногов В. Н.//УФН. 1985. **147**. С. 675. [2] Tom H. W. K., Heinz T. F., Shen Y. R.// //Phys. Rev. Lett. 1983. **51**, N 21. P. 1983. [3] Guidotti D., Driscoll T. A., Gerritsen H. J.//Solid State Comm. 1983. **46**, N 4. P. 337; Driscoll T. A., Guidotti D.//Phys. Rev. 1983. **B28**, N 2. P. 1171. [4] Bloembergen N., Chang R. K., Iha S. S., Lee C. H.//Phys. Rev. 1968. **174**. P. 813. [5] Litwin J. A., Sipe J. E., Driel H. M. van//Phys. Rev. 1985. **B31**, N 8. P. 5543. [6] Акципетров О. А., Баранова И. М., Ильинский Ю. А.//ЖЭТФ. 1986. **91**, № 1(7). С. 287. [7] Рассеяние света в твердых телах/Под ред. М. Кардоны. М., 1979. Вып. 2. [8] Light Scattering in Solids-IV/Ed. by M. Cardona. Berlin—Heidelberg—New York, 1984. [9] Емельянов В. И., Коротеев Н. И., Яковлев В. В.//Опт. и спектр. 1987. **62**, № 5. С. 1188. [10] Мейснер Л. Б.//ЖЭТФ. 1975. **69**. С. 2102. [11] Задков В. Н., Мейснер Л. Б., Шредер Т.//Опт. и спектр. 1987. **63**, № 3. С. 695. [12] Юха С., Бломберген Н.//Нелинейные свойства твердых тел. М., 1972. С. 17. [13] Филлипс Дж., Вехтен Дж. Ван//Там же. С. 44. [14] Клейнман Д. А.//Там же. С. 36. [15] Zorabedian P., Adar F.//Appl. Phys. Lett. 1983. **43**, N 2. P. 177. [16] Iechi H., Saton S.//Jap. J. Appl. Phys. 1984. **23**, N 9. P. 743. [17] Палатник Л. С., Папиров И. И. Эпитаксиальные пленки. М., 1971. [18] Абдуллаев А. Ю. и др.//ФТТ. 1987. **29**, № 6. С. 1898.

Поступила в редакцию
05.12.86