Лекции 9-10

Анизотропная вторая гармоника

Точечная группа симметрии кристалла

Анизотропия физических свойств кристалла определяется симметрией его кристаллической решетки, задаваемой набором *элементов симметрии* - пространственных преобразований решетки, при которых она переходит сама в себя. В кристаллах элементы симметрии *точечные*, т.е. при преобразованиях по крайней мере одна точка решетки остается неподвижной. Существуют три класса точечных элементов симметрии - плоскость симметрии m, ось симметрии n и центр симметрии (инверсия) $\overline{1}$. В кристаллах существуют лишь оси симметрии порядка 2,3,4 и 6. Отметим, что инверсия не является независимым элементом симметрии, т.к. точка пересечения четной оси симметрии с перпендикулярной к ней плоскостью симметрии есть центр симметрии. Сочетание оси симметрии порядка n и перпендикулярной к ней плоскости симметрии m обозначается как n/m. Таким образом, $\overline{1} \equiv 2/m \equiv 4/m \equiv 6/m$. Совместное действие (перемножение) оси симметрии порядка n и параллельной ей плоскости симметрии m обозначается как nm. Произведение оси порядка n и инверсии $\overline{1}$ называется инверсионной осью симметрии $\overline{n}$. Поскольку $\overline{2} \equiv m$, то можно ввести другой базис элементов симметрии, описывающих симметрию кристаллов - $m, 1, 2, 3, 4, 6, \overline{3}, \overline{4}, \overline{6}$.

Множество элементов симметрии данного кристалла образует его *точечную группу симметрии.* Существует 32 неприводимых точечных групп симметрии, сгруппированных по числу и порядку характерных осей симметрии в 6 *сингоний*:

-*триклинная*, элементарная ячейка - косоугольный параллелепипед, нет ни осей, ни плоскостей симметрии;

-*моноклинная*, элементарная ячейка - прямая призма с параллелограммом в основании, есть лишь одна ось 2, либо плоскость симметрии m; точечные группы - 2, m, и $2/m$;

-*ромбическая*, элементарная ячейка - прямоугольный параллелепипед, есть более одной оси 2, либо более одной плоскости симметрии m; точечные группы - 222, $2mm$, и $mmm(2/m2/m2/m)$;

-*гексагональная*, элементарная ячейка - призма с основанием в форме ромба с углом 120^0, основная ось симметрии - 3 или 6; характерные точечные группы - 3, $3m$, 6, $6m$;

-*тетрагоальная*, элементарная ячейка - призма с квадратным основанием, основная ось симметрии кристалла - 4; характерные точечные группы - 4, $4mm$, $4/mmm$;

-*кубическая*, элементарная ячейка - куб, в кристалле четыре оси симметрии порядка 3; характерные точечные группы - 432 и $m3m$.

В символах точечных групп гексагональной и тетрагональной сингоний на первом месте стоит главная ось симметрии, на втором - координатные элементы симметрии, на третьем - диагональные (в плоскости, перпендикулярной главной оси).

Приведем расшифровку символов точечных групп кубической сингонии. Первый символ определяет координатные элементы симметрии, последний - диагональные, а символ "3"посередине указывает на наличие четырех диагональных осей симметрии порядка 3. Таким образом, для $m3m$ - четыре оси 3 по биссектрисам координатных углов, три координатные и три диагональные плоскости симметрии.

Кубические кристаллы составляют большую часть периодической таблицы, среди них Si, Ge, C, Al, Cu, Ag, Au, Ni, Fe.

Если объект (не кристалл) переходит сам в себя при любом бесконечно малом повороте, то считается, что он обладает осью симметрии ∞. Точечные группы симметрии, в которые входят бесконечные оси симметрии, называются *предельными*. Существует 7 предельных точечных групп: ∞ - "вращающийся"конус, ∞m - конус (симметрия электростатического поля), ∞/m - "вращающийся"цилиндр (симметрия постоянного магнитного поля), $\infty 2$ - закрученный вдоль геометрической оси цилиндр, ∞/mm - покоящийся цилиндр, $\infty\infty$ - "вращающийся"шар, $\infty\infty m$ - шар.

Связь ненулевых компонент $\chi^{(2)}$ с пространственной симметрией кристалла

Любой тензор, описывающий свойства кристалла, в том числе и нелинейная восприимчивость порядка n $\chi^{(n)}$, должен быть инвариантным по отношению ко всем операциям симметрии точечной группы кристалла. При преобразованиях симметрии координаты x_i, которые для кристаллов кубической сингонии есть ортонормированные декартовы координаты, преобразуются как $x_i' = T_{ij}x_j$, где $\mathbf{T}$ - тензор преобразования для этой операции симметрии. Тогда при преобразовании симметрии каждая компонента тензора квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)}$ преобразуется как

$$\chi_{ijk}^{(2)\prime} = T_{il}T_{jm}T_{kn}\chi_{lmn}^{(2)}, \tag{1}$$

Инвариантность относительно преобразования требует, чтобы $\chi^{(2)\prime} = \chi^{(2)}$, т.е.

$$\chi_{ijk}^{(2)\prime} = \delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn}\chi_{lmn}^{(2)}. \tag{2}$$

Тогда для каждой из 27 компонент $\chi^{(2)}$ (а для генерации второй гармоники - 18) получается уравнение

$$(T_{il}T_{jm}T_{kn} - \delta_{il}\delta_{jm}\delta_{kn})\chi_{lmn}^{(2)} = 0. \tag{3}$$

Система уравнений (3), записанная для всех операций симметрии, характерных для данного кристалла, устанавливает соотношения между компонентами тензора $\chi^{(2)}$ и определяет набор его ненулевых компонент. Для инверсии $T_{\alpha\beta} = -\delta_{\alpha\beta}$, и из (3) следует, что $\chi_{ijk}^{(2)} = -\chi_{ijk}^{(2)}$, т.е. $\chi^{(2)} \equiv 0$. Это тождество выражает симметрийный запрет на четные нелинейно-оптические эффекты в кристаллах с инверсной симметрией в дипольном приближении.

На поверхности центросимметричного кристалла инверсия нарушается, поскольку поверхность не является плоскостью симметрии. Поэтому приповерхностный слой имеет симметрию ниже, чем объем кристалла. Точечная группа симметрии поверхности, совпадающей с одной из основных кристаллографических плоскостей кубического кристалла - (001), (011) или (111) - $4m$, $2mm$ и $3m$, соответственно. Ненулевыми являются следующие компоненты:

для $4m$ - $\chi_{zzz}^{(2)}, \chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)}, \chi_{xxz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)}$;

для $2mm$ - $\chi^{(2)}_{zzz}, \chi^{(2)}_{zxx}, \chi^{(2)}_{zyy}, \chi^{(2)}_{xxz}, \chi^{(2)}_{yyz}$;
для $3m$ - $\chi^{(2)}_{zzz}, \chi^{(2)}_{xxx} = -\chi^{(2)}_{xyy} = -\chi^{(2)}_{yxy}, \chi^{(2)}_{xzx} = \chi^{(2)}_{yzy}, \chi^{(2)}_{zxx} = \chi^{(2)}_{zyy}$.

Генерация анизотропной второй гармоники на поверхности центросимметричного кристалла

Тензорная природа квадратичной восприимчивости приводит к анизотропии нелинейно-оптического отклика кристалла при его вращении, а именно ненулевые компоненты $\chi^{(2)}_{ijk}$ становятся функциями эйлеровых углов поворота кристаллографической системы координат относительно покоящейся "лабораторной"системы координат (СК), относительно которой заданы как поля накачки, так и поле отклика. Симметрия анизотропии напрямую отражает симметрию $\chi^{(2)}$. Рассмотрим простейший случай генерации анизотропной второй гармоники (ВГ) - от поверхности центросимметричного кристалла при азимутальном вращении кристалла вокруг нормали к поверхности. Пусть ось z "поверхностной"СК - нормаль к поверхности, а плоскость xy совпадает с поверхностью. При повороте кристалла вокруг нормали на угол ψ компонента $\chi^{(2)}_{lmn}$ преобразуется в компоненту $\chi^{(2)\prime}_{ijk}$, заданную в лабораторной СК

$$\chi^{(2)\prime}_{ijk}(\psi) = T_{il}T_{jm}T_{kn}\chi^{(2)}_{lmn}, \tag{4}$$

где тензор $T_{\alpha\beta}$

$$T_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \cos\psi & -\sin\psi & 0 \\ \sin\psi & \cos\psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{5}$$

если ось z' лабораторной СК совпадает с z. В результате, эффективная компонента тензора восприимчивости, участвующая в генерации ВГ в данной геометрии эксперимента с определенной комбинацией поляризаций излучений накачки и ВГ, в лабораторной системе координат становится конечным рядом Фурье по ψ:

$$\chi^{(2)\prime}_{ijk}(\psi) = \sum_n \left(C_0 + C_n\cos(n\psi) + S_n\sin(n\psi)\right), \tag{6}$$

или

$$\chi^{(2)\prime}_{ijk}(\psi) = \sum_n \left(C_0 + C'_n\cos(n(\psi+\psi_0)\right). \tag{7}$$

В дипольном приближении $n = 1...3$, в квадрупольном - $n = 1...4$. Коэффициенты C_0, C_n и S_n - линейные комбинации компонент $\chi^{(2)}_{lmn}$ в кристаллографической СК. Интенсивность ВГ также становится конечным рядом Фурье по азимутальному углу ψ вплоть до члена шестого (для дипольной ВГ) или восьмого (для квадрупольной) порядка.

Например, при s-поляризованном излучении накачки $\mathbf{E}_\omega = (0, E_0, 0)$ s-поляризованная волна ВГ $\mathbf{E}_{2\omega} = (0, E, 0)$ определяется компонентой $\chi^{(2)\prime}_{yyy}$, которая для поверхности ориентации (111) есть $\chi^{(2)\prime}_{xxx}\sin(3\psi)$. Азимутальная зависимость интенсивности ВГ представляет собой 6 полностью анизотропных, т.е. модулированных до нуля, максимумов.

Нелинейная оптика реконструированных и релаксированных поверхностей

В предыдущем разделе при рассмотрении генерации анизотропной ВГ от поверхностей центросимметричных кристаллов предполагалось, что в поверхностном слое положения атомов оставались такими же, как и в объеме кристалла, а факт наличия поверхности учитывался лишь в потере инверсной симметрии вдоль нормали к поверхности. В рамках такого подхода множество элементов симметрии поверхностного слоя является подгруппой группы симметрии объема. В действительности, отсутствие окружения над поверхностью приводит к тому, что атомы, расположенные на поверхности, испытывают смещения от их исходных (объемных) положений. В данном разделе будет рассмотрен нелинейно-оптический отклик реальных поверхностей, испытывающих *релаксацию* и *реконструкцию*.

Основные понятия о реконструированных и релаксированных поверхностях

Атомы поверхностного слоя кристалла находятся в самосогласованном кристаллическом потенциале, отличном от того, в котором находятся атомы объема. Возникающие дополнительные силы приводят к смещению атомов из их исходных положений в узлах решетки объемного кристалла. Обычно смещаются лишь атомы первых двух поверхностных слоев. Смещения атомов первого атомного слоя в случае полупроводников весьма значительны, вплоть до 0,5 ангстрем. Если атомы поверхности смещаются одинаковым образом и трансляционная симметрия сохраняется (т.е. проекции векторов решетки на плоскость поверхности не изменяются), то поверхность считается *релаксированной*, если при образовании поверхности трансляционная симметрия изменяется, то такая поверхность является *реконструированной*.

Пусть $\mathbf{f}_1$ и $\mathbf{f}_2$ - векторы решетки идеальной поверхности, являющиеся либо векторами решетки кристалла (например, для поверхности (001)), либо проекциями векторов решетки на плоскость поверхности (например, для поверхностей (011) и (111)). Тогда вектора решетки реконструированной поверхности записываются в виде:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}'_1 &= q_{11}\mathbf{f}_1 + q_{12}\mathbf{f}_2, \\ \mathbf{f}'_2 &= q_{21}\mathbf{f}_1 + q_{22}\mathbf{f}_2. \end{aligned} \tag{8}$$

Если $|\det Q|$ матрицы коэффициентов q_{ik} равен иррациональному числу, то решетка реконструированной поверхности несоразмерна решетке идеальной поверхности. Такой вариант реконструкции маловероятен из-за взаимодействия поверхностного и нижележащих атомных слоев, которое приводит к большим механическим напряжениям (стрессам) на поверхности. Если $|\det Q|$ есть рациональное число, возможны 2 варианта.

1. $q_{12} = q_{21} = 0$, т.е. вектора $\mathbf{f}'_1$ и $\mathbf{f}'_2$ параллельны векторам $\mathbf{f}_1$ и $\mathbf{f}_2$, и их длины кратны длинам последних:

$$\mathbf{f}'_1 = n\mathbf{f}_1, \mathbf{f}'_2 = m\mathbf{f}_2, \tag{9}$$

где n и m -целые числа. Элементарная ячейка поверхности содержит $n \times m$ элементарных ячеек идеальной поверхности. говорят, что поверхность имеет реконструкцию типа $n \times m$. Пример такой реконструкции 1×2.

2. $q_{12} = q_{21} \neq 0$, т.е. вектора $\mathbf{f}_1'$ и $\mathbf{f}_2'$ непараллельны векторам $\mathbf{f}_1$ и $\mathbf{f}_2$. Практически осуществим случай, когда угол α_1 между векторами $\mathbf{f}_1'$ и $\mathbf{f}_1$ равен углу α_2 между векторами $\mathbf{f}_2'$ и $\mathbf{f}_2$. Такая реконструкция обозначается как $\frac{|\mathbf{f}_1'|}{|\mathbf{f}_1|} \times \frac{|\mathbf{f}_2'|}{|\mathbf{f}_2|} - \alpha$, где $\alpha = \alpha_1 = \alpha_2$. Пример такой реконструкции $\sqrt{2} \times \sqrt{2} - 45^0$.

Для центросимметричных полупроводников IV группы (Si и Ge) наиболее характерными являются реконструкции 2×1, 7×7 и 1×1. Тип реконструкции определяется способом приготовления поверхности (скалывание, ионная бомбардировка, эпитаксия), ее последующая обработка (отжиг, очистка электронным пучком) и текущей температурой поверхности. Например, для грани Si(111) при азотный температурах метастабильной является реконструкция 2×1. При отжиге при температуре $T \sim 500$ K реконструкция необратимо переходит в структуру $7{\times}7$. При нагревании до $T \sim 1200$ K поверхность реконструируется до 1×1. Характерной реконструкцией поверхности Si(001) является структура 2×1.

Генерация второй гармоники на реконструированных поверхностях Si(111)

Реконструированная поверхность Si(111)7×7 относится к точечной группе симметрии $3m$, т.е. обладает симметрией поверхностного слоя грани (111) кристалла точечной группы $m3m$. Поверхность же Si(111)2×1 имеет пониженную симметрию группы m, обладая лишь одной (вместо трех) плоскостью симметрии, перпендикулярной поверхности проходящей вдоль направления $[2\bar{1}\bar{1}]$. Можно показать, что в поверхностной системе координат с декартовыми осями $\mathbf{x}\|[2\bar{1}\bar{1}]$, $\mathbf{y}\|[01\bar{1}]$ и $\mathbf{z}\|[111]$, поверхность Si(111)2×1 имеет три неэквивалентных компоненты квадратичной восприимчивости $\chi^{(2)}_{ijk}$, $i, j, k = x, y$: $\chi^{(2)}_{xxx}$, $\chi^{(2)}_{xyy}$ и $\chi^{(2)}_{yxy}$. Однако для поверхности Si(111)7×7, имеющей более высокую симметрию, эти компоненты становятся зависимыми: $\chi^{(2)}_{xxx} = -\chi^{(2)}_{xyy} = -\chi^{(2)}_{yxy}$. Если линейно-поляризованное излучение накачки направить под нормалью на поверхности Si(111)2×1 и Si(111)7×7, то зависимости интенсивности x- и y-поляризованных излучений ВГ от угла поворота ψ поляризации накачки относительно оси $\mathbf{x}$ примут вид:

$$
\begin{aligned}
I_x^{2\omega}|_{2\times1} &= A|\chi^{(2)}_{xxx}\cos^2\psi + \chi^{(2)}_{xyy}\sin^2\psi|^2, & I_y^{2\omega}|_{2\times1} &= A|\chi^{(2)}_{yxy}|^2\sin^2 2\psi,\\
I_x^{2\omega}|_{7\times7} &= A|\chi^{(2)}_{xxx}|^2\cos^2 2\psi, & I_y^{2\omega}|_{7\times7} &= A|\chi^{(2)}_{yxy}|^2\sin^2 2\psi,
\end{aligned}
$$

где A - константа, зависящая от френелевских коэффициентов на частотах накачки и ВГ.

Существуют углы ψ, при которых полная интенсивность ВГ $I^{2\omega} = I_x^{2\omega}\cos^2\psi + I_y^{2\omega}\sin^2\psi$ от поверхности 7×7 в точности равна 0, а $I^{2\omega}|_{2\times1}$ нулю не равна. Действительно, при $\psi_1 = 210^0$ и $\psi_2 = -30^0$, что соответствует $\pm120^0$ от направления $[01\bar{1}]$, $I^{2\omega}|_{7\times7} = 0$ поскольку для этих углов поляризации накачки и ВГ перпендикулярны плоскостям симметрии. В то же время, $I^{2\omega}|_{2\times1}(\psi_1, \psi_2) \neq 0$ из-за отсутствия в этих направлениях плоскостей симметрии структуры 2×1. Это значит, что при переходе $2 \times 1 \to 7 \times 7$ полная интенсивность ВГ $I^{2\omega}$ должна существенно уменьшаться. Такой переход может быть осуществлен нагреванием поверхности - увеличение температуры T поверхности $Si(111)2 \times 1$ приводит к ее модификации к структуре 7×7.

Таким образом, зависимость $I^{2\omega}(T)|_{\psi_1,\psi_2}$ отражает появление дополнительной плоскости симметрии при поверхностном фазовом переходе $2 \times 1 \to 7 \times 7$.