



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

二次谐波产生用于探测钙钛矿氧化物及其薄膜物性的研究

作者姓名: 王洁素

指导教师: 金奎娟 研究员

学位类别: 理学博士

学科专业: 凝聚态物理

培养单位: 中国科学院物理研究所

2018 年 6 月

Second Harmonic Generation and its Application on Studying
Perovskite-type Oxide Crystals and Films

A dissertation/thesis submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Solid State Physics

By
Wang Jiesu
Supervisor: Professor Jin Kuijuan

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

June 2018

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日 期：

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘 要

在表界面科学迅速发展和铁电材料至关重要的今天,对两者的无损探测技术亟待更新和发展。激光被发明之后应运而生的二次谐波产生 (SHG) 技术,以其源于对称性破缺、灵敏度高、装置相对简单、生物友好等特点,正在被越来越多的研究者关注。另一方面,钙钛矿型氧化物材料具有丰富的物理化学性质和巨大的应用潜力,特别是其薄膜材料近年来在太阳能电池、紫外探测、铁电存储、铁电金属、多铁耦合机制研究等方面都有不俗的表现,因此对这些材料物性表征和调控的研究有增无减。本论文的主要工作便是基于自主搭建的远场 SHG 系统,研究钙钛矿型氧化物薄膜结构特性和钙钛矿铁电体的结构相变特征,以及在此过程中不断对系统进行完善和发展,主要内容和结论如下:

1. 利用激光分子束外延 (Laser-MBE) 技术,在掺铌钛酸锶衬底上可控外延生长了一批不同厚度的铁酸铋 (BiFeO_3 , BFO) 薄膜。压电力显微镜结果证明其具有良好铁电性, X 射线倒易空间扫描结果证明了 60 nm 厚的 BFO 薄膜的结构属于类四方相,而 180 nm 厚的 BFO 薄膜属于单斜相 (类 R 相),这和我们通过这批薄膜 SHG 偏振各向异性图得到的结论一致。此外,我们从 SHG 极化理论出发,证明了 SHG 偏振各向异性 s -out 图样中四重对称性的消失,标志着 BFO 薄膜中 R 相的出现,并推导计算了这批薄膜的二阶非线性极化率张量元 χ_{31}/χ_{15} 、 χ_{31}/χ_{11} 的值。

2. 将变温台引入远场反射式 SHG 系统,研究了钛酸钡 (BaTiO_3 , BTO) 单晶和纳米晶的结构相变特征,首次用 SHG 手段观察到了在 BTO 铁电相变时位移模式和有序-无序模式的共存,而且具有不同初始状态的 BTO 铁电相变时的行为不同,根据变温 SHG 偏振各向异性图的演化,我们认为这种不同是两种模式竞争的结果,压电力显微镜实验结果证明 BTO 表面畴结构在退火后有所增加。此外,对 10 nm 以内的 BTO 纳米颗粒的 SHG 研究结果表明,平均粒径小至 2.8 nm 的 BTO 纳米颗粒依然可以产生二次谐波信号,具有极化特征。

3. 研究了 BTO 偏振各向异性图随样品方位角/极化方向的关系,明确了两者的线性依赖,并通过 SHG 理论推导、压电力显微镜实验结果验证,证明了在

$0^{\circ} \sim 180^{\circ}$ 范围内，钙钛矿型氧化物铁电材料的净极化方向可以根据 SHG 偏振各向异性图定性表达。

关键词：二次谐波产生，钙钛矿型氧化物，薄膜结构，铁电相变

Abstract

Nowadays, with the rapid development of surface and interface science and the critical importance of ferroelectric materials, the non-destructive detection techniques for both are urgently needed to be updated and developed. The second harmonic generation (SHG) technology, which came into being after the laser was invented, has attracted more and more attention from researchers due to its characteristics of central symmetry-breaking, higher sensitivity, simpler devices, and bio-friendliness. On the other hand, perovskite-type oxide materials are full of physical and chemical properties and thus have great potential for application. In particular, the perovskite-type oxide thin-film materials have performed well in solar cells, ultraviolet detection, ferroelectric storage, ferroelectric metals, and multiferroic mechanisms in recent studies. Therefore, the research on the characterization and control of these materials continues unabated. The main work of this dissertation is basing on the far-field SHG system to study the structural characteristics of perovskite-type oxide films and the structural phase transition of perovskite ferroelectrics, as well as continuously improving the SHG system during these works. The main results are as follows:

1. A series of BiFeO₃ (BFO) thin films with different thicknesses were epitaxially grown on the lanthanum strontium titanate-doped substrates using the laser-MBE technique. The results of the piezoresponse force microscopy (PFM) measurement show that the films have good ferroelectricity. X-ray reciprocal space mapping results show that the structure of 60-nm-thick BFO film belongs to the tetragonal phase, while that of the 180-nm-thick BFO film belongs to the monoclinic phase (*R*-like phase). The conclusion is consistent with the results obtained from the SHG polarization anisotropy patterns of the thin films. In addition, based on the SHG theory, we conclude that the disappearance of fourfold rotational symmetry in SHG *s*-out pattern implies for the appearance of *R*-phase in the BFO thin films. We also derived and calculated the ratios of second-order nonlinear susceptibility tensor χ_{31}/χ_{15} and χ_{31}/χ_{11} .

2. The temperature-changing stage was introduced into the typical far-field reflective SHG system, and the structural phase transition properties of BaTiO₃ (BTO) single crystals and nanocrystals were studied. For the first time, the coexistence of displacive and order-disorder modes in the ferroelectric phase transition of barium

titanate is proved by SHG technology. The behavior of BTO ferroelectric phase transitions with different initial states is different. Based on the evolution of temperature-dependent SHG polarization anisotropy patterns of the samples, we concluded that this difference is the result of the competition between the two modes. The results of PFM demonstrated that the BTO surface domain structure increases after annealing. In addition, the SHG results of BTO nano-particles indicate that BTO nano-particles with an average diameter as small as 2.8 nm can still generate second-harmonic signals.

3. The evolution of polarization-dependent anisotropy patterns of BTO single crystals was studied, and it turned out there is a linear relationship between the rotation angle of SHG anisotropy patterns and the polarization angle. It is a direct evidence illustrating that the polarization of BTO crystal can be qualitatively identified from 0° to 180° by SHG technology. This work gives a glance at improving a nonintrusive and convenient method to identify the polarization of perovskite ferroelectric materials.

Key Words: Second Harmonic Generation, Perovskite-type Oxide, Thin Film Structure, Ferroelectric Phase Transition

目 录

摘 要	I
Abstract	III
目 录	V
第 1 章 引言	1
1.1 非线性介质的极化理论和极化率	4
1.2 二次谐波与中心（反演）对称性破缺	7
1.3 二次谐波实验系统配置	8
1.3.1 光源	9
1.3.2 光路设置	9
1.3.3 光栅光谱仪	10
1.3.4 光电倍增管	11
1.3.5 前置放大器和光子计数器	13
1.4 二次谐波的应用	14
1.5 钙钛矿型氧化物材料	18
1.5.1 钙钛矿型氧化物铁电材料	20
1.5.2 钙钛矿型氧化物薄膜和表界面	20
1.6 本论文的选题思路和研究内容	21
第 2 章 二次谐波研究 BiFeO ₃ 薄膜的结构演化	23
2.1 研究背景	23
2.1.1 BiFeO ₃ 的结构特征	24
2.2 BiFeO ₃ 薄膜的制备及表征	26
2.3 二次谐波实验	29
2.3.1 光斑大小对二次谐波实验重复性的影响	29
2.3.2 二次谐波实验数据分析与讨论	31
2.4 本章小结	38
第 3 章 BaTiO ₃ 相变过程的动力学研究	41
3.1 研究背景	41
3.1.1 BaTiO ₃ 的结构和铁电特征	41

3.1.2 软模相变理论和结构相变两种模式	43
3.1.3 原子力显微镜及压电力显微镜	44
3.2 二次谐波实验	46
3.2.1 二次谐波确定相变	47
3.2.2 二次谐波实验数据分析与讨论	49
3.3 表面畴结构增加的验证	52
3.4 二次谐波研究 BaTiO ₃ 纳米颗粒的铁电性	53
3.4.1 BaTiO ₃ 纳米颗粒的尺寸效应	53
3.4.2 二次谐波实验结果	55
3.5 本章小结	57
第 4 章 二次谐波图样与极化方向关系的研究	59
4.1 研究背景	59
4.2 二次谐波实验	60
4.2.1 垂直入射扣除表面二次谐波信号	60
4.2.2 透射式二次谐波光路设置	62
4.2.3 数据分析与讨论	63
4.2.4 极化方向实验验证	67
4.3 二次谐波理论计算	68
4.4 本章小结	73
第 5 章 总结与展望	75
5.1 内容总结	75
5.2 创新点及未来展望	76
参考文献	77
个人简历及发表文章目录	87
致 谢	89

第 1 章 引言

非线性光学作为一门学科出现并发展于 20 世纪下半叶，它的诞生得益于 1960 年激光的发明^[15]，它和其他一些同样发展较为成熟的学科——比如激光物理学、傅里叶光学、导播光学、量子光学等——一起构成了现代光学。现代光学和传统光学的区别在于：传统光学是基于自发辐射的普通光源，而现代光学则是基于受激辐射的激光光源^[16]。

表 1.1 现代光学主要分支学科的研究对象和主要应用领域比较

Table 1.1 Comparison of the subjects and applications of the major branch of modern optics.

学科名称	研究对象	主要应用领域（包含但不限于）
激光物理学	激光原理、激光器理论、光束特性的研究与激光应用领域扩展。	各种激光器（增益介质、谐振器、泵浦方式）的设计与应用；激光模式输出及光场传输演化特性；激光应用于农业、机械、生物、新能源等交叉学科的开发 ^[17] 。
非线性光学	激光与物质相互作用产生的非线性效应。	材料激光光谱分析、能态结构表征；制作光开关与光存储器件；激光频率转换，调节激光；非线性光通信；消畸变图像传输 ^[18] 。
傅里叶光学	将电信理论中的傅里叶分析移植到光学领域，研究光信息的传播。	全息光学；光信息分析与处理；边沿增强、空间滤波及像质评价；模拟光学计算 ^[19]
导波光学	光在各种介质（波导器件）中的传输及控制。	集成光路中各种微型光学元件；有源无源波导设计；实现光在波导中传播、色散、偏振、功率调节等的控制；各光学器件间的耦合 ^[20] 。
量子光学	用量子理论研究光学现象及解释激光的产生、传输、检测及与物质相互作用。	光子技术、光子产业发展；饱和吸收谱；激光的相干统计性研究；量子纠缠态保密通信；量子信息处理 ^[21] 。

表 1.1 列出了上述几个现代光学学科的研究对象和主要应用领域的对比，可以看出它们虽各有侧重、也有明显交叠，因此也诞生了一些交叉学科。列表法能使我们更加明晰非线性光学研究的范畴和在现代光学中的地位，可以看出非线性

光学是研究激光与物质相互作用产生各种非线性效应的学科，它与物质（非线性介质）密切相关，能够表征物质的某些特性。

光与物质相互作用可以看作是构成物质的电子、离子、分子等在光电场作用下振荡，造成正负电荷中心不重合、介质出现周期性极化，进而产生辐射场的过程。由于原子、分子内部场强约为 $10^5 \sim 10^7$ kV/cm，在激光技术诞生以前，普通光源的光电场强度难以企及该量级，因此光电场无法对介质的原子间相对位置产生影响，它引发的主要是原子核周围电子浓度的振荡^[22]。此时介质的电极化强度 $\mathbf{P}$ 与入射光电场 $\mathbf{E}$ 可以用简单的线性关系表达：

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \dots\dots\dots (1.1)$$

其中 ε_0 为真空介电常数， χ 表示线性极化率，对于各向异性介质， χ 为复数张量^[16]。在此基础上，当单一频率的光入射到非吸收的透明介质中时，光波频率不变；当不同频率的光同时入射时，各光波之间互相独立、不发生耦合，即没有其他频率光产生、也不改变原各入射光的频率；当两束光相遇时，如果它们是相干光，则发生光波的干涉，否则只有光强叠加。也就是说，在线性光学范畴内，光波在介质中的传播满足独立传播原理、相遇时满足线性叠加原理。我们知道，一些诸如散射、折射、双折射等普通光学现象的重要规律公式在数学形式上也常呈现出“线性”特点^[23]。

如果我们增强入射光电场场强，使其强度相对于介质原子内部场强不可忽略（一般应高于 100 kV/cm^[24]），那么介质的极化便会偏离上述的线性过程，出现诸多非线性效应。为了更贴切地表示介质的极化，可把极化强度 $\mathbf{P}$ 做光电场 $\mathbf{E}$ 的幂级数展开：

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots\dots\dots (1.2)$$

式中， $\chi^{(1)}$ 、 $\chi^{(2)}$ 、 $\chi^{(3)}$ 依次表示介质的线性极化率、二阶和三阶非线性极化率，分别是二阶、三阶和四阶张量。将式（1.2）代入麦克斯韦方程组（Maxwell's equations），便得到含有光电场高次项的非线性电磁波动方程组（详见 1.2 节），通过对这组方程求解便可以解释倍频、混频等一系列非线性光学现象。此时，光波在介质中的传播不再满足独立传播原理，两光波相遇时也不再满足线性叠加原理，而是会发生频率的变化和能量转移。这种因强光入射、造成介质非线性极化

所体现出的光学效应，便是大多数情况下的“非线性光学效应”，研究这些效应的学科也被称为“强光光学”^[23]。

需要注意的是：

1. 在弱光情况下，介质极化不是没有非线性极化项，只是这些项相对于线性极化项小到可以忽略，而激光的运用，使非线性极化项显著表现，达到可以探测和应用的水平；

2. 非线性光学和强光光学并不等同，严格说来，强光光学 $\in$ 非线性光学。对入射光特征量（如频率、偏振、相位、传播方向）的非线性响应的研究都属于非线性光学范畴^[22]，事实上，非线性效应的发现早于激光技术的发明^[25]，而且弱光非线性效应的理论和实验已是非线性光学研究的热门领域和前沿课题^[26-31]。

在第一台红宝石激光器诞生的第二年，1961 年，密歇根大学的 Peter Franken 等人便第一次在实验中实现了光学二次谐波产生^[32]（未经特殊说明，本论文以下中出现的“二次谐波”均表示“光学二次谐波”），Franken 他们最初的设计思路简单直接^[33, 34]：低频电磁波的谐波效应已被广为知晓，同样属于电磁波、频率更高的光波的谐波效应也一定是存在的，激光应该能使之被观测到^[35]。该实验的成功标志着非线性光学的诞生，随后在 1962 年，N. Bloembergen 和 J. A. Armstrong 等人^[36, 37]根据麦克斯韦方程组求解了给定边值条件的非线性波动方程，得到了发生二次谐波效应后倍频光的光电场和光强，为非线性光学奠定了理论基础。

之后十几年间，以 N. Bloembergen、F. Brown 和 E.A. Stern 为代表的诸多研究人员从一系列实验和理论分析中，逐渐彰显了二次谐波对于表界面的灵敏性^[38-41]。1981 年，受拉曼散射实验的启发，美国加利福尼亚大学的沈元壤课题组在实验中发现粗糙表面可以使反射的二次谐波信号得到增强^[42]，自此，越来越多的研究者开始重视发展二次谐波产生（Second Harmonic Generation, SHG）技术，并将它作为一个独立的表界面表征手段。

接下来，我们将从极化理论和实验配置方面详细介绍 SHG 技术，以及将其用于表界面、铁电极化等物理性质研究的进展情况。

1.1 非线性介质的极化理论和极化率

本节主要介绍介质在光电场作用下，极化强度 $\mathbf{P}$ 与光电场强度 $\mathbf{E}$ 之间的关系，为了简洁清晰，直接从二阶极化开始，一阶和更高阶的具有类似的形式，它们的推导和具体形式可参阅文献^[16, 35, 43]。

在 t 时刻介质的二阶极化响应 $d\mathbf{P}(t)$ ，是前一时刻光场 $\mathbf{E}(t_1)$ 和 $\mathbf{E}(t_2)$ 共同作用的结果，它们之间的关系可以写成：

$$d\mathbf{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(t-t_1, t-t_2) : \mathbf{E}(t_1) \mathbf{E}(t_2) dt_1 dt_2 \dots \dots \dots (1.3)$$

通过傅里叶变换（Fourier transform）将含时光场 $\mathbf{E}(t)$ 在频域展开，并对上式积分，则二阶非线性极化强度便是：

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \dots \dots \dots (1.4)$$

其中， $\chi^{(2)}$ 即二阶非线性极化率张量，一般是入射光所有频率及所产生的介质极化频率的函数，表达式如下：

$$\chi^{(2)}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi^{(2)}(t-t_1, t-t_2) e^{i[\omega_1(t-t_1) + \omega_2(t-t_2)]} dt_1 dt_2 \dots \dots \dots (1.5)$$

以上是在入射光为连续光源的情况下，实际在产生非线性效应时，入射光源多为单色性好的激光光源，因此式（1.4）可进一步写成：

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega) = \sum_{1,2} \varepsilon_0 \chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) : \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \dots \dots \dots (1.6)$$

求和号中的 ω_1 和 ω_2 表示公式所选的第一束和第二束入射光，遍取光场中的所有单色光频率（包括正值和负值）。极化率符号后的括号中，分号前表示光在介质中产生极化场的频率 ω ，分号后表示入射光场的各频率，若 $\omega \neq \omega_1 + \omega_2$ ，则 $\chi^{(2)}(\omega; \omega_1, \omega_2) = 0$ 。可以看出，当 $\omega_1 = \omega_2$ 时，式（1.6）给出的便是倍频极化强度，即二次谐波极化强度；当两者均为正值时，式（1.6）便表示和频极化强度；而当两者正负相异时，式（1.6）表示差频极化强度。

二阶极化率是一个三阶张量，具有 27 个张量元，其张量元之间存在一些普适的对称关系，在这里只做介绍，具体证明可参阅文献^[44-47]。

1. 置换对称性

如果不改变介质极化频率位置，而交换任意两个入射光场频率次序时，所对应的张量元相等，对于二阶极化率即：

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega_m, \omega_n) = \chi_{ikj}^{(2)}(\omega; \omega_n, \omega_m) \dots\dots\dots (1.7)$$

若忽略色散的影响或当 $\omega_m = \omega_n$ 时, 可以看出, $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)}$, 即二阶极化率张量对于后两个下标是对称的, 因此可以简化下标, 将双下标 $kj = jk$ 用单下标 n 替代, 即 $\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{in}^{(2)}, (i, j, k = 1, 2, 3; n = 1, 2, \dots, 6)$, 此时, $\chi_{ijk}^{(2)}$ 张量中的独立分量便由 27 个下降至 18 个^[23]。

2. 完全置换对称性

如果入射光场的频率远离介质的共振频率, 我们认为此时介质是无色散和无损耗的, 那么就存在着更加完全的置换对称性, 即, 极化场频率可以与入射光场的任意频率交换位置, 而张量元相等, 例如对于二阶极化率张量元:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega_m, \omega_n) = \chi_{jik}^{(2)}(\omega_m; \omega, \omega_n) = \chi_{kji}^{(2)}(\omega_n; \omega_m, \omega) \dots\dots\dots (1.8)$$

3. 时间反演对称性

根据非线性强度的实数性, 任一二阶极化率张量元具有以下特征:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega; \omega_m, \omega_n) = \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega; -\omega_m, -\omega_n) \dots\dots\dots (1.9)$$

4. 空间结构对称性

根据晶体具有的对称性不同, 人们把晶体分为三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、正方晶系、三角晶系、六角晶系和立方晶系及各向同性介质这 7 大晶系^[16], 也分别属于不同的空间群, 根据群论基础, 晶体在该群所有的对称操作下几何结构不发生变化。同物质其他所有的物理特性一样, 非线性极化率张量也一定会反映该物质结构的特点, 也就是说, 该晶体的非线性极化率张量在晶体所属群的对称操作下保持不变, 由此便可推导出张量元之间的一些关系。

前辈科学家们已经求得这 7 大晶系、32 种晶类各自的二阶极化率张量形式, 见表 1.2, 可以发现, 对称性越高, 二阶极化率张量中非零和独立张量元的数目越少。

表格 1.2 各晶类的二阶非线性极化率张量矩阵表^[23]

Table 1.2 Second-order nonlinear susceptibility tensor matrixes for various crystal systems^[23].

晶系	晶类	张量形式	非零且独立的 张量元数目
----	----	------	-----------------

三斜	1	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{pmatrix}$	18
单斜	2 (2 // x ₂)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & 0 & \chi_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{34} & 0 & \chi_{36} \end{pmatrix}$	8
	m (m ⊥ x ₂)	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & 0 & \chi_{35} & 0 \end{pmatrix}$	10
正交	222	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{36} \end{pmatrix}$	3
	mm2	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	6
四方	4	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & -\chi_{14} & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	4
	$\bar{4}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\chi_{15} & \chi_{14} & 0 \\ \chi_{31} & -\chi_{31} & 0 & 0 & 0 & \chi_{36} \end{pmatrix}$	4
	422	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	1
	4mm	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	3
	$\bar{4}2m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{36} \end{pmatrix}$	2

三角	3	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & -\chi_{11} & 0 & \chi_{14} & \chi_{15} & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & \chi_{15} & -\chi_{14} & -\chi_{11} \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	6
	32	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & -\chi_{11} & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{14} & -\chi_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	2
	3m	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	4
六角	6	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & -\chi_{14} & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	4
	$\bar{6}$	$\begin{pmatrix} \chi_{11} & -\chi_{11} & 0 & 0 & 0 & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & 0 & 0 & -\chi_{11} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	2
	622	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	1
	6mm	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	3
	$\bar{6}m2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\chi_{22} \\ -\chi_{22} & \chi_{22} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	1

1.2 二次谐波与中心（反演）对称性破缺

从上一节极化率张量 χ 的空间结构对称性特征，我们可以推导出这样的结论：具有中心（反演）对称性的介质，不会在入射光场作用下产生二阶或偶数阶非线性极化，即，其二阶和偶数阶的非线性极化率张量为零。证明如下^[43]：

若介质具有中心（反演）对称结构，在介质中取任一点建立直角坐标系 $Oxyz$ ，则将介质对原点 O 进行中心对称操作后，各物理量不变。那么，在中心对称操作前，介质在光场作用下的 N 阶极化强度为：

$$\mathbf{P}^{(N)}(\omega) = \sum_{1,2,\dots,N} \varepsilon_0 \chi^{(N)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N) \mathbf{E}(\omega_1) \mathbf{E}(\omega_2) \cdots \mathbf{E}(\omega_N) \dots\dots\dots (1.10)$$

中心对称变换后， $Oxyz \rightarrow Ox'y'z'$ ，此时 $x' = -x$ ， $y' = -y$ ， $z' = -z$ ，由于光场和极化强度均为矢量，因此在新坐标系下， $E'(\omega_i) = -E(\omega_i)$ ($i=1, 2, \dots, N$)， $P'^{(N)}(\omega) = -P^{(N)}(\omega)$ ，则式（1.10）变为：

$$\mathbf{P}'^{(N)}(\omega) = \sum_{1,2,\dots,N} \varepsilon_0 \chi^{(N)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N) \mathbf{E}'(\omega_1) \mathbf{E}'(\omega_2) \cdots \mathbf{E}'(\omega_N) (-1)^{N+1} \dots (1.11)$$

与此同时，因为介质中心（反演）对称，那么在新坐标系下也必存在形如式（1.10）的关系式，即：

$$\mathbf{P}^{(N)}(\omega) = \sum_{1,2,\dots,N} \varepsilon_0 \chi^{(N)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N) \mathbf{E}'(\omega_1) \mathbf{E}'(\omega_2) \cdots \mathbf{E}'(\omega_N) \dots\dots\dots (1.12)$$

对比式（1.11）和式（1.12）便可以得到，当 N 取偶数时，必有 $\mathbf{P}^{(N)}(\omega) = 0$ ，也即 $\chi^{(N)}(\omega) = 0$ 。也就是说，只有在中心（反演）对称性破缺的情况下，介质才能产生二次谐波。

在固体材料中，常见的中心（反演）对称性破缺有两种情况，一种是在表界面处，一种是介质存在铁电极化。对于第一种情况，如果介质 1 和介质 2 是均匀的、中心（反演）对称的，那么只有在界面处对称性破缺，而出现二阶、偶数阶非线性极化，若只考虑到二阶项，那么探测到的倍频信号就是全部由表界面产生，即通过探测倍频光信号的特点便可得到表界面的相关性质。

1.3 二次谐波实验系统配置

根据测试目的、样品形态不同，SHG 系统的光路配置和采用的主要设备也不尽相同。本节以我们组自主搭建的反射式远场 SHG 实验装置为例，阐述 SHG

系统中光源、光路设置和信号探测这些重要部分的设备结构和原理，其他常用 SHG 实验装置的特殊之处将在下一节结合具体应用实例进行补充。

1.3.1 光源

我们的 SHG 系统使用的光源为美国光谱物理公司（Spectra Physics）生产的主动锁模掺钛蓝宝石固体飞秒激光器（型号 Maitai SP），因其后常接放大级（Spitfire Ace Amplifier）产生高功率激光，故也称种子光（源）。Maitai SP 产生激光的主要性能参数见表 1.3.

表 1.3 Maitai SP 激光器的主要性能参数^[48]

Table 1.3 The main performance parameters of Maitai SP laser^[48].

光束直径（1/e ² ）	1.5 mm
平均功率（@800 nm）	>400 mW
额定频率	82 MHz（即周期约为 12 ns）
偏振方向	横向（实验室坐标系下）
偏振特性	> 500:1
波长范围	780 - 820 nm (1.51~1.59eV)
激光模式	TEM ₀₀ 模
脉冲宽度	≈100 fs
噪 声	< 0.05%
稳 定 性	< 0.5%

1.3.2 光路设置

激光器发出的 800 nm 种子光先经过 1/2 波片和格兰—泰勒棱镜进行功率衰减和取偏，后续的光路系统示意图和实物图如图 1.1a 和图 1.1b 所示，图示坐标

系为实验室坐标系，与样品方位无关。在图 1.1a 中， θ 表示入射角度，固定在 45° ， φ 表示入射基频光的偏振角度，由电脑控制装有 $1/2$ 波片的步进电机调节， $\varphi=0^\circ$ 表示入射光为 p 偏振光。透镜 1 和 3 是聚焦透镜，透镜 2 是准直透镜。聚焦透镜 1 ($f=250\text{ mm}$) 将入射光聚焦在样品表面，形成百微米量级光斑； $1/2$ 波片在保证光功率不变的前提下改变入射光偏振方向；飞秒基频光在通过光学元件时，在光学元件的表面、内部都有可能产生倍频效应，因此 800 nm 滤波片必须作为入射光路的最后一个光学元件，保证只有基频光入射到样品上；同理， 400 nm 滤波片必须作为出射光路的第一个光学元件，避免经由样品反射的基频光通过反射光路元件而引入非样品产生的倍频光；样品台由三维平移台和可调镜架组合而成，可以改变激光照射样品位置，也可以改变样品方位角；同 $1/2$ 波片一样，检偏器也由步进电机控制，根据 $1/2$ 波片和检偏器（即入射光和反射光偏振方向）的不同组合，可以实现多种偏振配置测试。

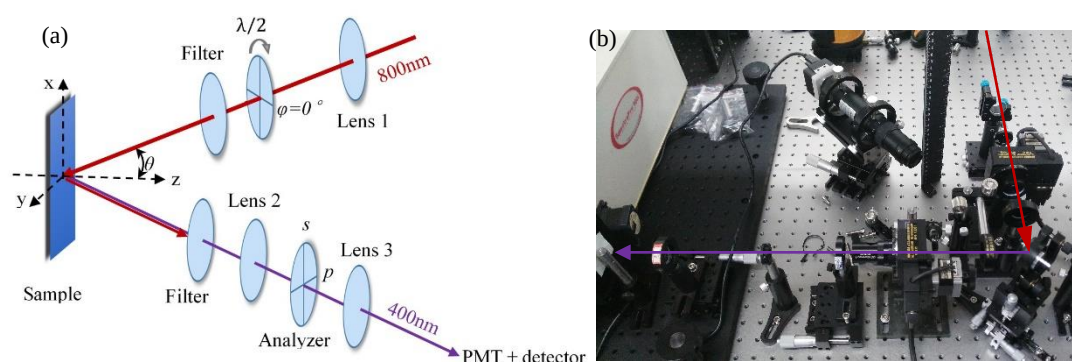


图 1.1 典型的反射式二次谐波的光路 (a) 示意图和 (b) 实物图。

Fig. 1.1 (a) The schematic for typical reflective SHG system and (b) the photo of the system in our lab.

1.3.3 光栅光谱仪

光栅光谱仪是利用光栅色散分光原理、实现从入射光中选择特定波长光输出的仪器，故又称单色仪。我们在实验中用到的是 Princeton Instruments 公司生产的、型号为 SpectraPro 500i 的光栅光谱仪，结构示意图见图 1.2，当一束光聚焦后通过单色仪入射狭缝进入仪器后，会先经过准直镜成为平行光，之后照射到可调角度的光栅上，由于色散，不同波长的光经过光栅后的衍射角度不同，因此便可通过改变光栅角度，使特定波长的光依次反射到之后的聚焦反射镜上，选出的

光波聚焦后从出射狭缝输出，进入后续设备。此光栅光谱仪可实现从 200 nm 到 900 nm 的波长调节范围。

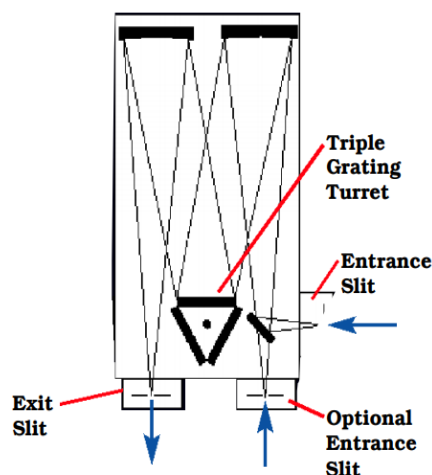


图 1.2 光栅光谱仪结构原理示意图^[3]。

Fig. 1.2 The schematic of a grating spectrometer^[3].

实际上，在上述远场反射 SHG 系统中，光栅光谱仪属于可选设备，因为前面的滤波片已经起到了筛选倍频光的作用，因此光栅光谱仪的存在是为了进一步保证进入后续光电倍增管的光的单色性，其入射狭缝也避免了环境杂散光对实验结果的影响。而对于 SHG 光谱分析系统，光栅光谱仪则必不可少。

1.3.4 光电倍增管

光电倍增管（PhotoMultiplier Tube, PMT）可以将微弱光信号进行放大、收集和探测的真空电子器件^[49]，广泛应用于光学测量系统和光谱分析系统中。PMT 的结构示意图见图 1.n^[5]，由光电阴极（Photocathode）、一系列倍增电极（Dynodes）和收集阳极（Anode）三大部分组成，密封在真空外壳中。

光电阴极利用光电效应，直接与入射光作用，将光信号转换为电流信号，因此决定着 PMT 的波长响应和极限灵敏度等特征。倍增电极利用二次电子发射原理，将阴极电子进行倍增放大，其电位与阴极相比逐级升高，极间电位差一般为 100 V^[50]；如果每一级平均二次电子发射放大倍数为 g ，一共有 N 个倍增电极，则总电流倍增数 $G=g^N$ ，若取典型值 $g=5$ ， $N=9$ ^[50]，则 G 约为 10^6 ，可见 PMT 的

倍增效果很好，灵敏度很高。普通 PMT 的时间工作范围在 0~1100 MHz 之间，有些甚至可以达到 1000 MHz 以上。

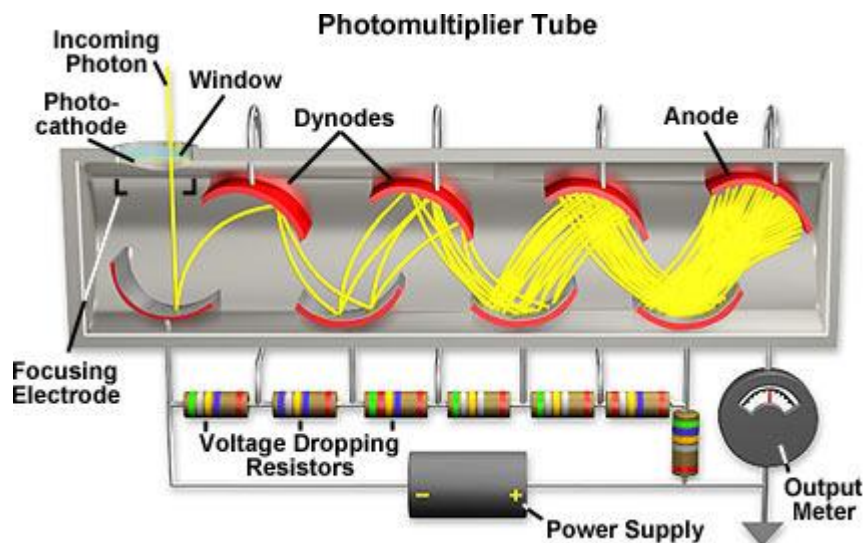


图 1.3 光电倍增管结构原理示意图^[5]。

Fig. 1.3 The principle diagram of the photomultiplier tube^[5].

当光功率极其微弱时，比如薄膜产生的二次谐波（Second Harmonic, SH）信号等，光功率 $P < 10^{-16}$ W，此时光子流量降低到每毫秒不足一个光子，如此弱的光入射到 PMT 的光电阴极/感光窗口，便可看作是单独分立到达阴极的^[51]。此时 PMT 在其工作频率范围内的输出便会是一个个分立的电脉冲信号，即每个电脉冲的产生意味着探测到一个光子，因此记录下电脉冲的个数便会得到相应的光子数，以上便是利用 PMT 实现微弱光信号单光子计数的基本原理。

我们在 SHG 系统中用到的 PMT 是日本滨松公司（HAMAMATSU）型号为 R585 的光电倍增管，其波长灵敏度曲线和电压增益曲线如图 1.4 所示，可以看出，它在波长 400 nm 附近相应最佳，因此可以用于我们探测 400 nm 倍频光。R585 型 PMT 的倍增电极有 12 个，典型增益可达 6×10^6 ，从图 1.4b 可以看出，随着激励电压增大，PMT 可产生的增益线性增大，在实验中，我们选取 -875V 的高压作为激励。

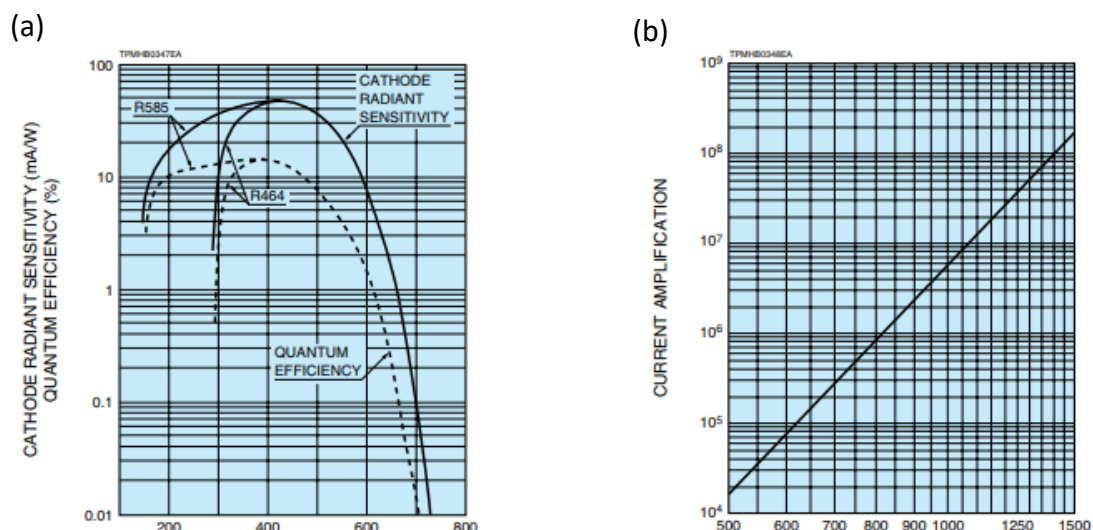


图 1.4 滨松公司 R585 和 R464 型 PMT 的 (a) 波长灵敏度响应曲线和 (b) 随电压增益曲线。^[1]

Fig. 1.4 The (a) typical spectral response and (b) typical gain of the PMT R585 and R464 products of Hamamatsu Photonics K.K.^[1]

1. 3. 5 前置放大器和光子计数器

我们的 SHG 系统中使用了美国 Stanford 公司型号为 SR445A 的前置放大器，它具有 4 级独立放大输出通道，每级可放大 5 倍，因此最大可实现输入信号的 625 倍放大，同时它具有上升沿快 ($\sim 1\text{ns}$)、噪声低和直流精度高的特点，是与 PMT 搭配放大信号的理想仪器^[51]。系统用到的光子计数器也是美国 Stanford 公司的，型号为 SR400。前置放大器将前序 PMT 输出的电脉冲信号进一步放大，保证足以被光子计数器检测及计数，光子计数器输出的结果缓存于计算机，一般情况下，我们通过设置计算机控制软件，对每个 SHG 测试点让光子计数器连续计数三次取其平均，减小 PMT 等电学仪器带来的系统随机误差。

本节主要以远程反射式 SHG 系统为例，详细介绍了系统中常见重要设备的工作原理及作用，包括激光光源、光路配置、微弱倍频光信号的处理和采集，下面将介绍目前国内外实验室主流 SHG 系统的应用和所取得的一些研究进展。

1.4 二次谐波的应用

根据测量样品的空间尺度不同、测量手段的原理不同和所得信息形式不同，人们把目前常用的探测介质中 SHG 的技术大致分为四类^[7]：远场 SHG 偏振测试、宽场 SHG 干涉成像、SHG 扫描显微和近场 SHG 显微技术。

1. 远场 SHG 偏振测试

远场 SHG 系统的实验装置相对简单，发展较为成熟，因此在物理研究中应用相对较多。根据光路结构不同，远场 SHG 技术又可以分为透射式、反射式和垂直反射式三类，如图 1.5 所示，测量精度取决于聚焦在样品表面上的光束直径，一般在百微米量级。得到的结果为偏振各向异性图，图案特征与 $\chi^{(2)}$ 直接相关，如前所述，因为 $\chi^{(2)}$ 与晶格结构密切相关，因此人们多用它来探测单晶或在百微米尺度内结构均匀介质的 SHG，研究介质的不同畴结构或晶格结构变化^[52-55]。因其探测光场位置可以远离样品表面，因此也可以很方便地实现光路扩展，比如引入留有窗口的变温设备，研究材料在低温状态下由自旋引发的对称性破缺^[56]。

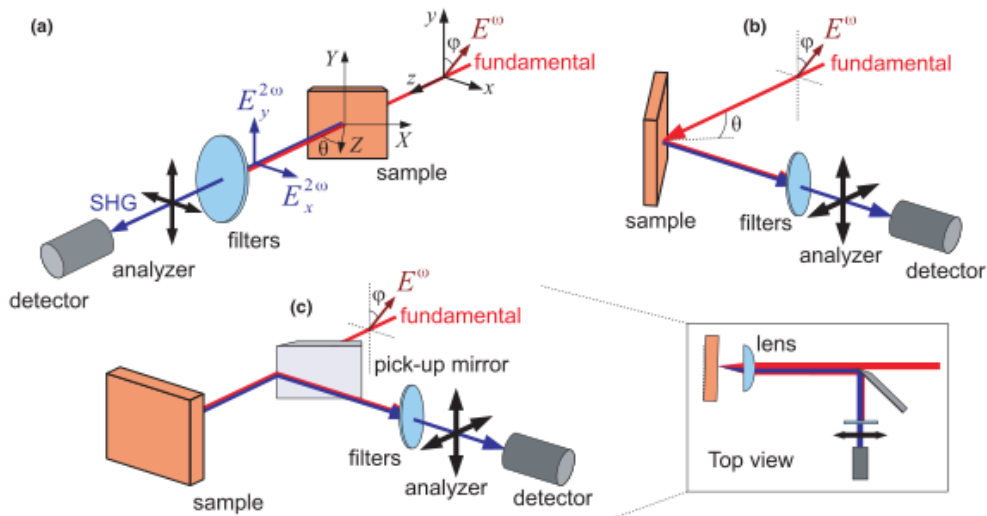


图 1.5 远场 SHG 系统的 (a) 透射式、(b) 反射式和 (c) 垂直反射式几何光路配置^[7]。

Fig. 1.5 Schematic of far-field SHG polarimetry systems in the (a) transmission, (b) reflection and (c) near-normal reflection geometry^[7].

2. 宽场 SHG 干涉成像

该技术基于宽场干涉成像，常被用来观察毫米面积范围样品畴结构的表面拓扑形貌，它利用样品产生的 SH 信号与参考 SH 信号相干涉得到表面形貌图，因

为不同畴结构产生的倍频光的相位不同，因此能够在与参考 SH 信号干涉中会有明暗对比度的差别。其光路示意图和利用该技术探测的 YMnO_3 样品表面结果见图 1.6，该技术的优点是可以快速成像且成像范围大，比如图 1.6(d)和(e)中的尺寸可以达到两三个毫米，实验装置比较简单，但是因为它要求在样品的毫米区域内都能激发出足够强的非线性效应，所以所需激光能量很高，同时又要保证样品无损伤，此外，宽场实验的分辨率逊色于引入了物镜的 SHG 显微技术，这些都限制了宽场 SHG 干涉成像的广泛应用。

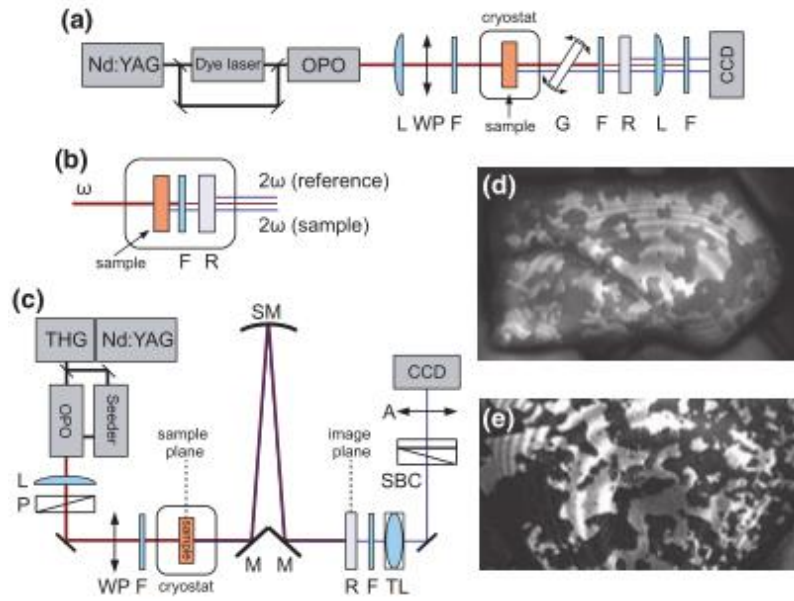


图 1.6 宽场 SHG 干涉系统的 (a) (b) (c) 三种光路示意图，以及 (d) 在 (a) 所示光路配置下得到的 YMnO_3 表面反铁磁畴实验结果，和 (e) 在 (c) 所示光路配置下得到的实验结果，两者面积均为 $2.5 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ ；图中，G 表示熔融石英，用以调节倍频光，F 表示滤波器，L 表示透镜，WP 表示半波片，P 表示起偏器，M 表示反射镜，SM 表示球面镜，TL 表示长焦镜。^[7]

Fig. 1.6 (a), (b) and (c) are the three experimental setups of wide-field SHG interference imaging systems. (d) and (e) are the antiferromagnetic domains in YMnO_3 , imaged by the setups sketched in (a) and (c) respectively. The size of the images are both $2.5 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$. Legend: G, fused quartz plate; F, filter; L, lens; WP, half wave plate; P, polarizer; M, reflecting mirror; SM, spherical mirror; TL, telephoto lens.^[7]

3. SHG 扫描显微

SHG 扫描显微技术的实验装置是在双光子荧光显微镜的基础上加以改装实现的^[57]，也是一种应用比较广泛的 SHG 测试技术。常见的光路配置如图 1.7 所

示, 相比于远场 SHG 偏振系统的光路, 可见两者非常相似, 主要区别在于扫描显微系统引入了物镜镜头, 这便可以将分辨率从远场的百微米提高至百纳米到 1 微米量级, 此时分辨率主要由物镜特征和衍射极限决定, 成像尺寸则由压电陶瓷平移台量程决定, 一般为几十微米。根据基频光路和倍频光路相对于样品的位置不同, 与远场 SHG 偏振系统类似, SHG 扫描显微系统可以分为 (垂直) 反射式 [图 1.7(a)] 和透射式 [图 1.7(b)], 因为光路几何尺寸和物镜镜头宽度的限制, 非垂直反射的 SHG 扫描显微很难实现。

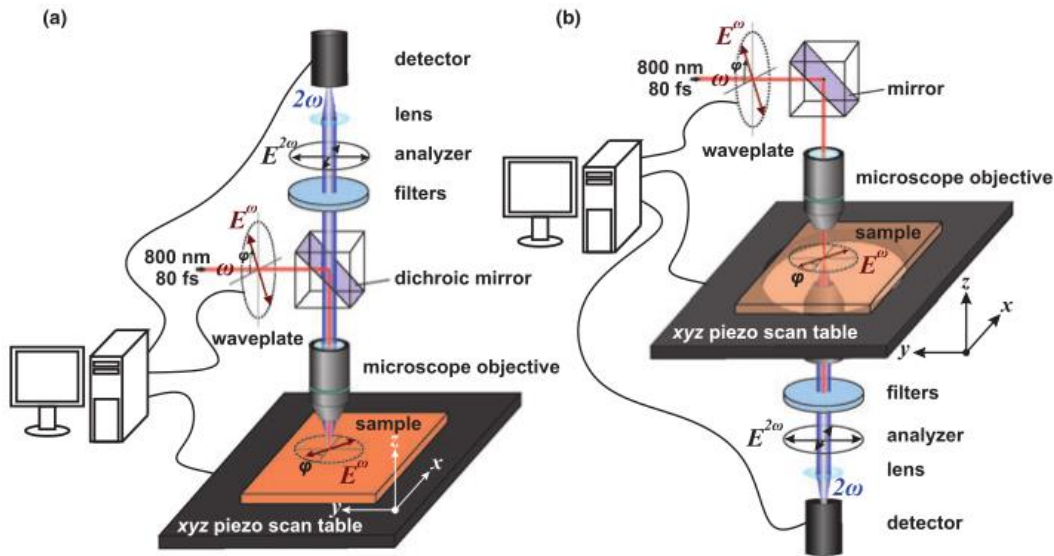


图 1.7 SHG 扫描显微技术的 (a) 垂直反射式和 (b) 透射式几何光路示意图^[7]。

Fig. 1.7 Schematic of the typical (a) reflection and (b) transmission scanning SHG microscopy systems^[7].

得益于聚焦光斑尺寸的大大减小, SHG 扫描显微可以探测更微观的结构, 比如原子层级 MoS_2 二维结构^[58], 扫描成像百纳米至微米量级的表面铁电畴结构^[59], 在此基础上通过改变聚焦到样品的深度而扫描出三维畴结构^[8, 60], 以及扫描出微米尺度内的偏振各向异性图^[8], 如图 1.8 所示的研究成果中就利用了 SHG 显微技术去呈现 CaTiO_3 单晶的不同结构的孪晶界, 并展示了不同结构孪晶界处的 SHG 偏振各向异性图的差异性。这些对于研究材料的铁电性、畴壁及边界处独特的物理性质等都非常重要。

此外, 因为 SHG 系统使用的光源多为近红外的超快激光, 热效应不显著, 对生物样品的光损伤较小, 散射效应弱, 在样品中的穿透深度大, 所以在生物医疗领域的研究中也常见 SHG 扫描显微技术的身影^[57, 61-63]。

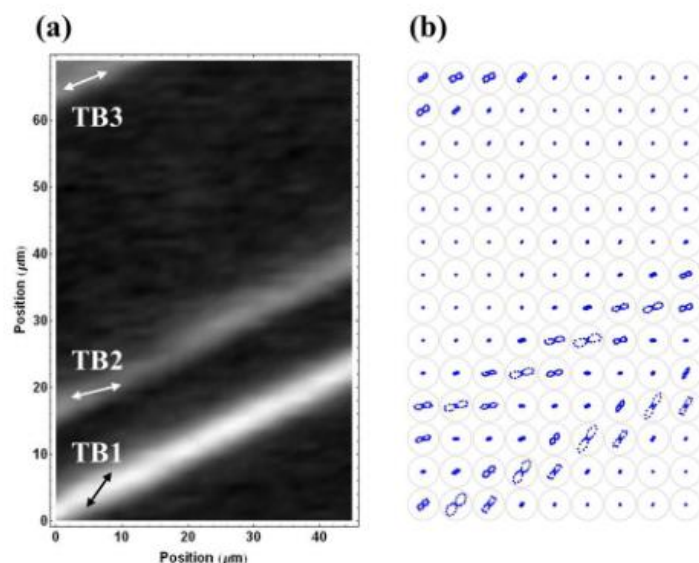


图 1.8 用 SHG 扫描显微技术研究 (110) 方向 CaTiO_3 的 (a) 孪晶界和 (b) 孪晶界处的 SHG 偏振各向异性图样映射^[8]。

Fig. 1.8 (a) The twin boundaries (TB) of (110)- CaTiO_3 . (b) Corresponding SHG anisotropy polar plots mapping^[8].

4. 近场 SHG 显微系统

近场 SHG 显微系统将近场光学显微镜 (Near-field Scanning Optical Microscopy, SNOM/NSOM) 和 SHG 技术结合起来, 将对介质非线性特征的探测尺度进一步减小, 分辨率提高至亚波长量级。近场光学作为一个研究领域, 利用了近场区的倏逝波得到小于波长的精细结构信息, 其发展历史和具体原理可参阅文献^[64], 在此不再赘述。

图 1.9 给出了有孔径和无孔径两种模式近场 SHG 显微系统光路图^[7], 两者的区别在于无孔径模式的探测针尖 (probe) 更加尖锐、没有金属包覆, 而且两者的信号获取方式也不同, 有孔径模式主要获取倏逝波中的倍频信号, 无孔径模式则是收集被表面散射的倍频信号。

尽管近场 SHG 显微系统可以使 SHG 成像的分辨率达到 10-50 nm, 展现材料更精细的光学特征^[65,66], 但是因为表面倏逝波信号极其微弱, 长时间采集信号又需要克服样品轻微位移的干扰, 因此怎样提高信噪比、怎样提高成像质量以及怎样缩短信号积分时间是研究者们面临的重要挑战。

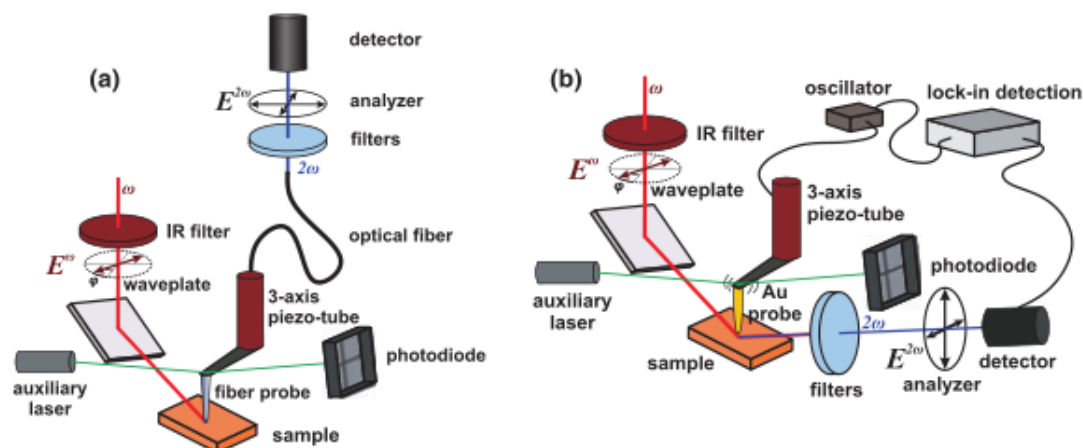


图 1.9 近场 SHG 显微系统的 (a) 有孔径模式和 (b) 无孔径模式的光路示意图^[7]。

Fig. 1.9 The schematic setup of SHG-SNOM in the (a) aperture and (b) apertureless modes^[7].

除了上述 4 种 SHG 技术外，沈元壤研究组首次研究^[42]和发展的和频振动谱（Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy, SFVS）技术在表界面研究中也非常重要，此技术能够反映介质表界面二阶非线性极化率的相位信息，对应于极化率虚部，即材料对光的吸收特征^[67]，常用在测 HCl、水溶液、基团等表面以下部分因电四极矩和磁偶极矩产生不可忽略的倍频响应，以及希望通过虚部探测得到样品表面共振情况的实验中^[68, 69]。

可以看出，SHG 对表界面、铁电畴等中心（反演）对称性破缺的介质的诸多物理现象和特征相关，是一种非常重要的现代光学测试手段，因此发展完善 SHG 系统对探索新奇表界面特性、改进微弱信号探测技术、研究基础物理等方面都有重要意义。

1.5 钙钛矿型氧化物材料

钙钛矿型氧化物材料，顾名思义，即结构与钙钛矿（ CaTiO_3 , CTO）相同或相近的一大类氧化物材料，理想配比的化学式通式为 ABO_3 ，因为氧离子化合价总和为-6，所以 AB 价态可以为 $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}$ 、 $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}$ 或 $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}$ 。其晶格构型如图 1.10(a) 所示^[4]，其中 A 位和 B 位是为金属原子，O 表示氧原子；整个晶体也可以看成是由氧八面体共顶点堆砌而成，如图 1.10(b)所示，A 位原子占据四个氧八面体空

隙，B 位原子则被氧八面体包裹其中；该结构还可以看成由 AO 层和 BO₂ 层交替堆叠而成。

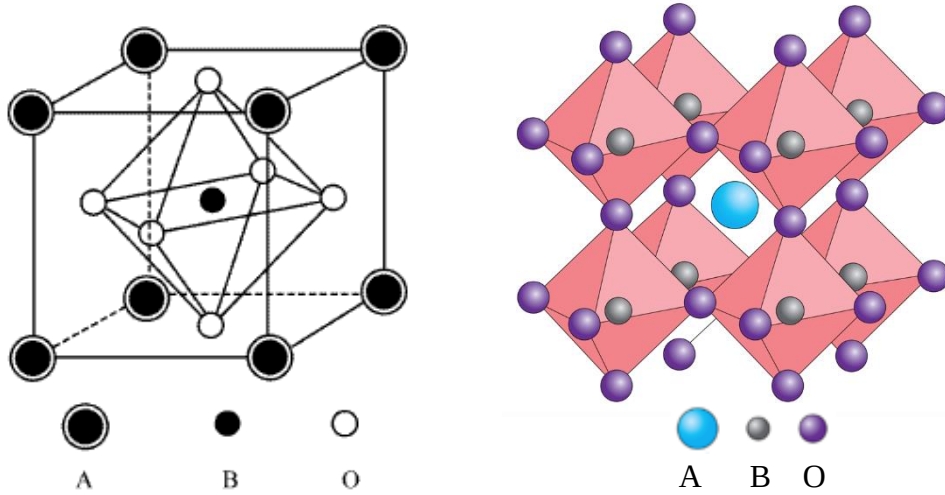


图 1.10 理想 ABO₃ 钙钛矿型氧化物的 (a) 单胞示意图^[4]及其 (b) 氧八面体构型^[13]。

Fig. 1.10 The (a) unit cell structure^[4] and (b) oxygen octahedrons structure^[13] of a typical perovskite oxide in the chemical formula of ABO₃.

需要注意，并非所有形如 ABO₃ 化学式的晶体材料都属于钙钛矿结构。在现实情况下，由于阳离子半径的差异或原子间成键强弱的不同，晶格结构会发生畸变/扭曲，我们引入容忍/容限因子 t ^[70]，定义：

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (r_A, r_B \text{ 和 } r_O \text{ 分别表示 A 位离子、B 位离子和氧离子半径})$$

可以看出， t 反映了实际晶格结构偏离理想立方晶格的程度。研究表明，当 $0.77 \leq t < 1.02$ 时，ABO₃ 能形成稳定的钙钛矿结构；当 $t < 0.77$ 时，ABO₃ 一般为铋铁矿结构；而当 $t > 1.1$ 时，ABO₃ 多为方解石结构^[71-73]。

从前文对 ABO₃ 化合价的分析可以看出，钙钛矿型氧化物中 B 位通常为过渡族金属，而过渡族金属 d, f 轨道电子的存在，使得材料晶格中各原子的电荷、轨道、自旋不再独立^[51]，而是一种竞争关联共存的状态，这就使得该类材料体现出了丰富而复杂的物理性质，比如 BiFeO₃ 的室温多铁性^[74]、La_xSr_{1-x}MnO₃ 薄膜的磁各向异性^[75]等，这些特征均展示了钙钛矿型氧化物在揭示物理内涵和科技应用方面的巨大潜力，因此数十年来一直占据物理学和材料科学中的重要研究领域。

1.5.1 钙钛矿型氧化物铁电材料

铁电材料及其薄膜对于信息存储等应用至关重要，其中很大一类属于钙钛矿结构^[76]。铁电性是指晶体在某温度区间内具有自发极化，并且极化方向会根据外加电场而改变的性质，它起源于材料中应力和静电力相互作用导致的正负电荷中心不重合，因此介质必是中心（反演）对称性破缺。铁电体具有 3 个重要特征：具有电滞回线、存在铁电居里温度（ T_C ，铁电相与顺电相的转变温度）、具有临界特性（ T_C 附近材料的介电、弹性、热学、光学等性质出现反常的现象）^[77]。

由于宏观上铁电体需要保持静电平衡，这样结构的能量才能最低而维持其稳定性，因此在自然界中，很少有极化方向完全一致的块材铁电体，而是在材料中形成一些内部自发极化方向相同的区域而与周围区域极化方向不同的小畴区，人们称之为电畴。电畴的形状大小和彼此间的夹角等特征依赖于具体的材料结构^[78]，比如对于四方相的 BTO 单晶来说，相邻电畴间极化方向的夹角只有 90° 和 180° ，而对于菱方相的 BFO 单晶，相邻电畴间的极化夹角可以有 71° 、 109° 或 180° 。

导致某些钙钛矿型氧化物出现铁电性的常见机制有四种，B 位原子和氧原子的共价键导致、孤对电子导致、电荷有序导致和磁结构驱动。我们组基于铁电机理和第一性原理计算，研究了在 PbTiO_3 铁电材料中通过电子掺杂实现铁电金属材料的理论和实验，提供了一大类铁电材料的设计方法^[76]。

1.5.2 钙钛矿型氧化物薄膜和表界面

薄膜、超晶格和界面物理一直是凝聚态物理研究的热门领域，我们课题组今年在钙钛矿氧化物异质结的光电性质实验研究方面做了很多工作，取得了一些研究成果，比如揭示 $\text{SrCoO}_{2.5-\sigma}$ 相变过程中氧空位的作用^[79]、发现 BFO 薄膜的巨挠曲电效应^[80]、分析 LSMO/BSTO 超晶格界面的磁电特性^[81]等。

对薄膜和表界面的研究不仅对揭示基础物理规律有重要作用，而且在“界面即器件”的今天更具有实际应用价值。表面科学的一些常规测试手段，比如低能电子衍射（Low Energy Electron Diffraction, LEED）和俄歇电子能谱（Auger Electron Spectroscopy, AES）等，依赖于高真空条件和有重量粒子的发射、吸收或散射过程，不适用于探测两种稠密介质之间形成的界面性质，因为我们难以从测

试结果剔除两种介质的影响，而非线性光学方法提供了探测界面特性的可能，并且其装置对真空要求不高，因此会大大简化实验配置，并且非线性效应对于表界面性质的更灵敏^[82]。

1.6 本论文的选题思路和研究内容

综合以上论述，二次谐波产生（SHG）技术作为一种很好的研究非中心对称介质的光学探测手段，在揭示钙钛矿型氧化物铁电材料的相关物理属性——比如测定材料的二阶非线性极化率、研究铁电到顺电的相变过程、证明介质铁电性等——方面有巨大的应用潜力，同时，由于表界面的存在也会打破中心（反演）对称性，因此 SHG 在对制备的钙钛矿型氧化物薄膜的结构表征方面也将有所贡献，而这些具体的研究内容也将促进 SHG 系统的完善和优化。本论文的主要目的是将 SHG 系统应用于研究钙钛矿型氧化物的物理性质，希望能最终通过研究 SHG 偏振图样及其演化形式，来揭示薄膜结构、对称性等、 $\chi^{(2)}$ 的演化等相关信息，并在此过程中扩展 SHG 系统、完善相关理论。

如前所述，根据对称性破缺来源不同，SHG 技术主要探测两方面，一是铁电材料，二是表界面有关薄膜结构，因此本论文的具体工作也是围绕这两部分展开。

首先，引言部分（第一章）介绍了非线性光学以及 SHG 技术的产生、发展和现状，阐述了 SHG 的极化基本理论，明确其在对称性破缺相关的铁电、表界面研究中的地位及优势，详细介绍了 SHG 系统各部分装置的原理和作用，同时也讨论了钙钛矿型氧化物的基本物理特征和铁电、表界面相关研究进展；

接下来，第二章研究了利用远场 SHG 偏振系统展现不同厚度的 BFO 薄膜的结构演化过程。我们得到了不同厚度 BFO 薄膜的偏振各向异性图，辅以其他证据，证明了 60 nm 厚 BFO 薄膜是类四方结构；结合 SHG 理论推导，证明了 BFO 薄膜中三方相的出现往往伴随着其 s-out 偏振各向异性图样中具有四重对称性图案的消失。

第三章介绍了用 SHG 技术研究典型钙钛矿性铁电材料 BTO 随温度的相变，第一次用 SHG 手段观察到在 BTO 相变过程中位移机制和有序-无序机制共存；对于 BTO 纳米颗粒的 SHG 变温实验说明平均粒径小至 2.8 nm 的 BTO 纳米颗粒依旧具有铁电性。

第四章采用了远场透射 SHG 系统,研究了 SHG 偏振各向异性图的角度和所探测铁电材料 (BTO) 净极化方向之间的直观、线性的联系,并从理论出发结合其他实验验证,证明了作为一种无损的探测技术,SHG 可在 $0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ 范围内定性地表征钙钛矿铁电样品的净极化方向。

第五章是对全部工作的总结和展望。

第 2 章 二次谐波研究 BiFeO₃ 薄膜的结构演化

2.1 研究背景

具有钙钛矿结构的铁酸铋 (BiFeO₃, BFO) 材料, 是迄今为止人们发现的唯一一种室温磁电多铁材料, 特点是: 高铁电居里温度 ($T_C \approx 1100\text{ K}$)、高聂耳温度 ($T_N \approx 650\text{ K}$)、是一种无铅压电材料、在可见光区具有大的柔韧性。2003 年, 《Science》杂志上一篇介绍 BFO 异质结的文章^[74]更是引发了各国科研人员的对 BFO 材料的持续关注, 大量关于 BFO 薄膜的研究工作随之展开, 致力于满足微电子信息存储设备的研发需要^[83-88]。

在外延生长薄膜的过程中, 由于薄膜和衬底之间的晶格失配以及热膨胀等原因, 根据选用的不同衬底, BFO 薄膜会呈现不同的结构 (相), 比如类三方结构相^[84]、类四方结构相^[55]、完全弛豫的体三方结构相^[89], 以及完全约束的四方结构相^[90-92]。图 2.1 给出了在应力作用下, 生长在不同衬底上 BFO 薄膜可能存在的结构和相应的对称性。

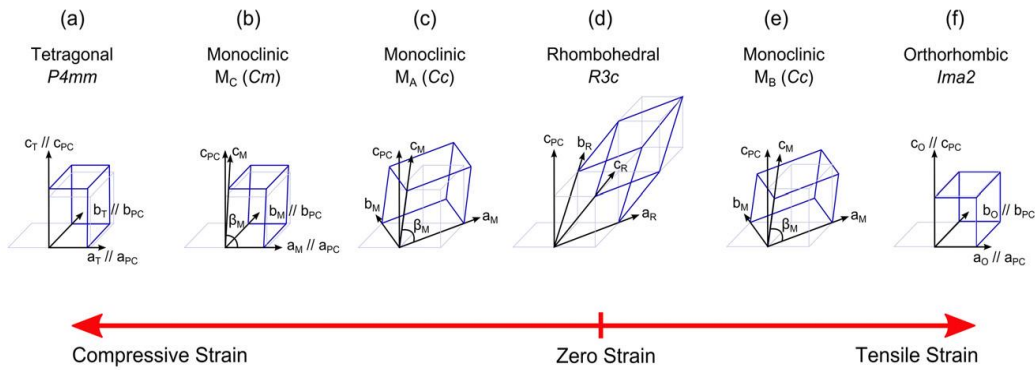


图 2.1 在不同衬底的应力作用下, BFO 薄膜可能存在的晶体结构示意图^[12]。

Fig. 2.1 The various crystal structures formed by BFO thin films^[12].

即使对于同一种衬底, 随着外延薄膜厚度的不断增加, 薄膜和衬底之间的应力被逐渐释放掉, 薄膜结构会从与衬底结构一致, 逐步过渡到具有其块材的特征。而人们对于厚度相近的 BFO 薄膜具有哪种相的判定, 有时会得到截然不同的结果, 这一方面是因为依据的探测方式不同, 另一方面也因为薄膜结构与厚度密切相关。

二次谐波产生技术对样品的结构变化非常敏感，然而，已有的、利用 SHG 对 BFO 薄膜的研究还仅限于探索其单一厚度的特性^[55, 93-95]，这些让我们思考可以用 SHG 技术去研究不同厚度的 BFO 薄膜的结构演化过程。

2.1.1 BiFeO₃ 的结构特征

BFO 的晶体结构如图 2.2 所示，其单胞具有菱方/三方结构(Rhombohedral)，可以看做由两个扭曲的钙钛矿赝立方结构沿对角线 $\langle 111 \rangle$ 方向对顶连接而成。

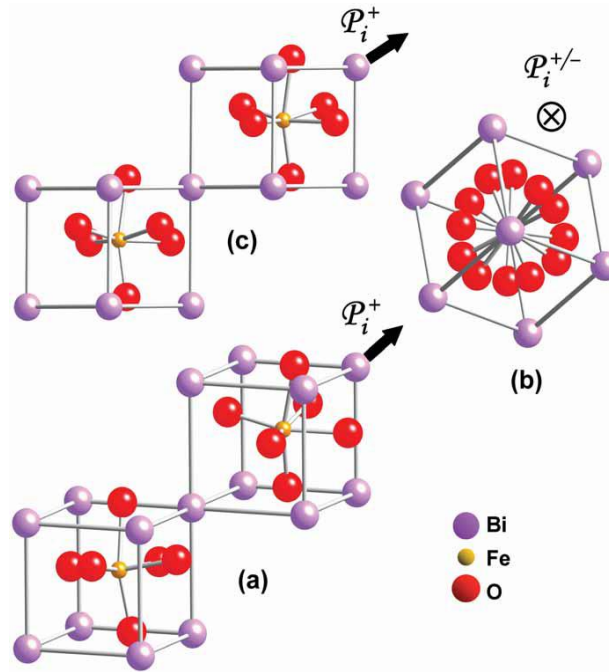


图 2.2 从不同角度观察 BFO 单胞的 (001) 方向。(a) 三维主视图；(b) 从赝立方 $\langle 111 \rangle$ 方向、平行于 Fe 原子位移（极化）方向观察；(c) 从赝立方 $\langle 110 \rangle$ 方向、垂直于极化方向观察^[10]。

Fig. 2.2 The unit cell of BFO (001) viewed from different directions. (a) 3-dimensional representation, (b) viewed from the $\langle 111 \rangle$ direction of the pseudocubic, parallel with the polarization axis, and (c) viewed from the $\langle 110 \rangle$ direction which is perpendicular to the polarization axis^[10].

对于 BFO 赝立方结构，其晶格常数为 $3.96\text{\AA}$ ，菱方结构倾角为 $89.3^\circ\text{-}89.4^\circ$ 。BFO 的铁电性来源于：处于晶胞钙钛矿结构 A 位的 Bi^{3+} 离子的 $6s^2$ 孤对电子具有高化学活性，与 O^{2-} 的 $2p$ 轨道形成杂化，进而导致在沿 $\langle 111 \rangle$ 方向，Bi 原子和 FeO_6 八面体之间出现较大位移^[96]。对 BFO 块材来说，沿 $\langle 111 \rangle$ 方向的自发极化

可达约 $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ，大于绝大多数传统铁电材料，这也是人们投入大量人力物力研究它的原因之一。

在引言 1.6 节中提过，钙钛矿结构铁电材料中常见的导致铁电机制有四种。而 BFO 则属于其中孤对电子导致的铁电，A 位的 Bi^{3+} 离子带有孤对电子，拥有 s^2 电子构型，因此 s^2 电子与氧的 $2p$ 电子之间产生杂化，致使 A 位离子偏向一侧、出现位移，从而使晶胞相对于理想钙钛矿晶胞出现中心（反演）对称性破缺^[76]。

铁电材料的晶格结构密切影响其内部电畴特性。比如对于四方相的 BaTiO_3 单晶来说，相邻铁电畴自发极化方向之间的夹角只允许有 90° 和 180° ，而对于菱方结构的 BFO 中，相邻电畴自发极化方向的夹角可以有 71° 、 109° 和 180° 。如图 2.3 所示，菱方结构的 BFO 可能存在 8 个方向的自发电极化矢量。在沿 (100) 方向的 BFO 薄膜材料中，最常见的是面外极化方向均向上的 71° 畴[图 2.3(b)]和面外极化方向上下交替排列的 109° 畴[图 2.3(c)]。

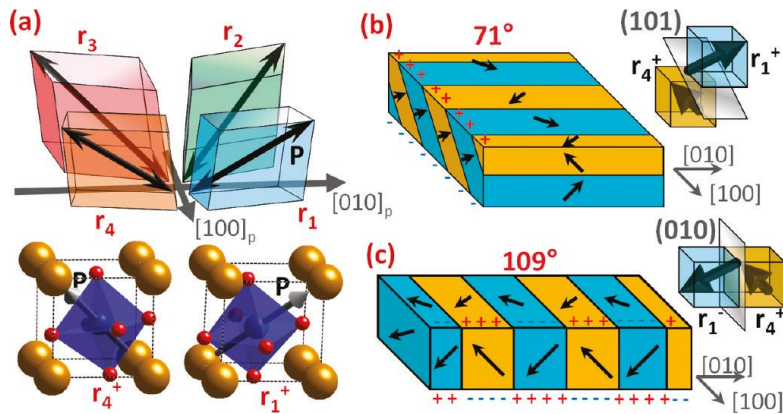


图 2.3 (a) BFO 的 8 种极化矢量；BFO 薄膜的 (b) 71° 畴和 (c) 109° 畴示意图^[14]。

Fig. 2.3 (a) The eight polarization vectors in BFO pseudocubic unit cell. The diagram of (b) 71° and (c) 109° domain walls^[14].

BFO 薄膜铁电畴的极化方向会受诸多因素影响，比如衬底导电性、薄膜与衬底界面的属性、薄膜厚度、衬底应力等等^[91, 97-99]。从图 2.3(b)和图 2.3(c)中可以看出，当 BFO 薄膜发生菱方结构畸变时，往往伴随着薄膜表面出现面内方向极化，这也是后续进行二次谐波实验的一个前提。

2.2 BiFeO₃ 薄膜的制备及表征

在本章工作中，我们利用晶向为（001）的 Nb:SrTiO₃（0.1 wt%，SNT0）单晶作为基底，在 Nb 少量掺杂时，SNT0 和 SrTiO₃ 一样，具有立方钙钛矿结构，晶格常数为 3.905 Å^[100]，因此基底与 BFO 薄膜的晶格失配度为 0.014。

脉冲激光沉积（Pulsed Laser Deposition, PLD）技术的基本原理和实物图分别如图 2.4(a)和图 2.4(b)所示，脉冲激光经由真空腔的透镜窗口聚焦射入腔内靶材（靶材因所需生长的薄膜不同而相异，一般是与薄膜同组分、同化学计量比的陶瓷），靶材被高能量密度的激光激发出等离子体羽辉，羽辉在具有一定温度的基片衬底上冷却沉积，形成和基底原子排列一致的薄膜，即完成了材料的外延生长。

我们课题组在传统 PLD 技术的基础上，整合引入了分子束外延（Molecular Beam Epitaxy, MBE）技术特有的超高真空生长腔,以及原位实时原子层级监控的高能电子衍射技术（Reflection High-Energy Electron Diffraction, RHEED），因此也把这种新的薄膜生长技术称为激光分子束外延（Laser-MBE）。

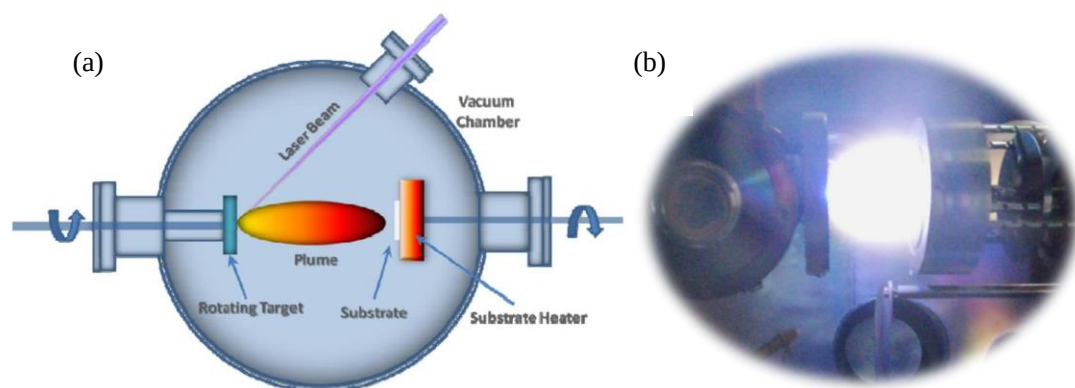


图 2.4 （a）PLD 技术基本原理示意图和（b）实物图。

Fig. 2.4 (a) Schematic diagram and (b) experimental photo of the PLD technology.

本章工作涉及的 BFO 薄膜是在我们课题组Ⅱ型 Laser-MBE 设备中生长的，该设备改良自我们组自主研发的第一台国内 Laser-MBE 设备，将进样室和外延室分开，可以有效维持外延室的高真空状态；两室均配有一套机械泵和分子泵；除此之外，外延室还配备了离子泵、升华泵，因此其极限真空可达 10^{-5} Pa^[70]；加热部分采用铂金丝缠绕炉盘，可使基片温度达到 800 °C。

BiFeO₃ 薄膜的生长温度窗口窄，经反复试验，得到在我们的设备上，BFO/SNT0 最佳的生长条件是：氧压 2 Pa、衬底温度 560 °C、激光能量密度约为

1.5 J/cm²、激光频率 2 Hz（波长 308 nm）。在上述条件下，我们通过改变沉积时间，生长了一批不同厚度的 BFO/SNTO 薄膜，经后续 XRR 测试分析，得到这批薄膜的厚度依次是 4 nm、12 nm、60 nm、100 nm 和 180 nm。

我们用压电力显微镜（PFM，详见第三章）表征了 60 nm 厚 BFO 薄膜的局部压电响应特性，如图 2.5(a)和图 2.5(b)所示。从图 2.5(a)中可以看出，随着电压的改变，薄膜的铁电相有明显的、几乎达到 180°的相位改变。之后我们用针尖在薄膜上写了 7×7 μm² 的面积，图 2.5(b)展示了写完之后面外方向的铁电畴结构，可以看出极化向上和极化向下对比明显，这均证明了我们生长的 60 nm 厚 BFO 薄膜具有良好的铁电性。

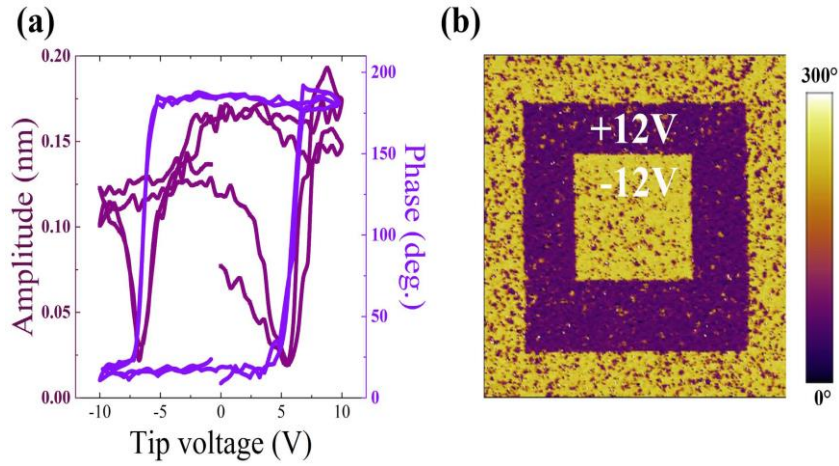


图 2.5 (a) 60 nm 厚 BFO 薄膜的局部 PFM 相位曲线（浅紫线）和振幅曲线（深紫线）；(b) 用±12 V 直流电压极化该薄膜 7×7 μm² 面积后的面外相图。

Fig. 2.5 Ferroelectric property of the 60-nm-thick BFO film. (a) Local PFM phase (violet) and amplitude (purple) loops. (b) The out-plane PFM phase image of a 7×7 μm² area after poled by DC voltage of ±12 V.

图 2.6(a)是上述薄膜的 X 射线衍射（X-Ray Diffraction, XRD）实验结果（100 nm 样品缺失），可以看出只有薄膜和衬底的（00l）衍射峰，没有其他杂峰，说明这些 BFO 薄膜都是沿 *c* 轴方向外延生长到衬底上的，结晶性良好。薄膜晶格常数 *c* 对于膜厚的依赖关系的如图 2.6(b)所示，可以明显地看到，随着薄膜厚度增加，*c* 轴晶格常数减小，这是因为薄膜和衬底由于晶格失配带来应力被逐渐释放。而这种减小并非线性的，在膜厚达到 60 nm 之前，BFO 薄膜面外晶格常数随膜厚的增加下降得更加迅速。

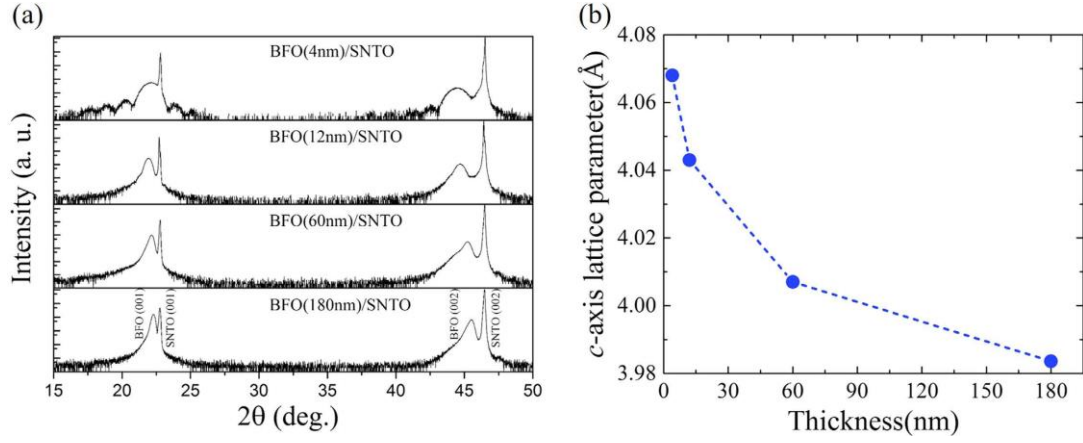


图 2.6 (a) 生长在 SNT0 衬底上厚度分别为 4、12、60 和 180 纳米 BFO 薄膜的 XRD 图。(b) c 轴晶格常数随膜厚的变化关系。

Fig. 2.6 (a) XRD θ - 2θ scan spectra of BFO thin films with different thicknesses. (b) c axis lattice parameters as a function of BFO film thickness.

之后我们对 60 nm 和 180 nm 的 BFO 薄膜样品进行了进一步的 X 射线倒易空间衍射扫描图 (Reciprocal Space Mapping, RSM)，如图 2.7a 和图 2.7b 所示，可以看出两个样品 RSM 主衍射斑的 Q_x 值和 SNT0 衬底的 Q_x 值基本一致，说明薄膜的 (001) 方向平行于衬底的 (001) 方向。

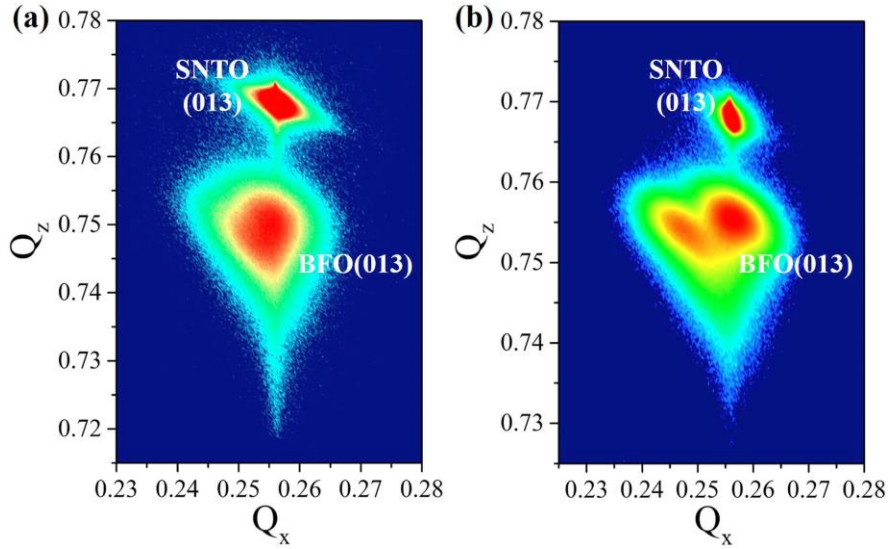


图 2.7 在(013)位置附近，(a)60 nm 厚和(b)180 nm 厚的 BFO 薄膜的倒易空间扫描图。

Fig. 2.7 The reciprocal space mappings for (a) 60-nm-thick BFO thin film and (b)180-nm-thick BFO thin film around the SNT0 (013)-reflection peak.

从图 2.7(a)中可以看出 60 nm 厚的 BFO 薄膜在衬底的 (013) 方向只有一个衍射斑, 说明该薄膜是四方晶格结构^[87, 101]。衬底和薄膜之间的晶格失配对薄膜造成的压应力是造成 BFO 薄膜能在一定厚度内保持类 *T* 相的主要原因。我们再来看 180 nm 厚 BFO 薄膜的 RSM 实验结果, 见图 2.7(b), 可以发现它在 (013) 附近的衍射斑明显发生分裂, 这种衍射斑的分裂意味着孪晶结构出现, 即说明此时的 BFO 薄膜结构属于单斜相, 在这种结构下人们认为在 BFO 中同时存在四种畴结构^[102], 因此才会出现衍射斑的分裂。同时需要注意, 60 nm 厚 BFO 薄膜在 (013) 附近的衍射斑已经出现了一定程度的展宽变大, 表明已经有从类 *T* 相到类 *R* 相的转变趋势。这些倒易空间衍射扫描图的实验结果再次确定了 BFO 薄膜随着厚度的增加会发生从类 *T* 相到类 *R* 相结构畸变。

2.3 二次谐波实验

在 BFO 薄膜所属晶系随膜厚增加而改变时, 相应地, 薄膜的对称性也会发生改变。利用 SHG 偏振图样特征与对称性密切相关的特点, 我们采用典型的反射式远场二次谐波光路[光路示意图见第一章图 1.1(a)], 从二次谐波的实验和理论两方面对这批不同厚度的 BFO 薄膜进行测试和研究。

2.3.1 光斑大小对二次谐波实验重复性的影响

由于表面 SHG 技术的灵敏性, 而样品在生长过程中难免存在一定的缺陷、沉积不均匀等情况, 会导致同一块样品的不同位置的 SHG 信号不尽相同, 进而影响实验的重复性。增大聚焦光斑直径, 一方面可以利用平均效应, 更最大限度地反映样品整体的特征而增强多次测量的一致性, 但另一方面, 也会导致激发

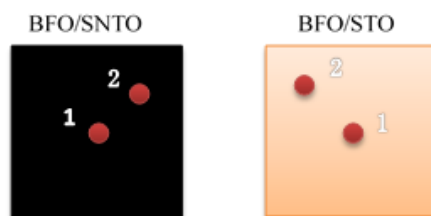


图 2.8 样品上选取测试点的示意图。

Fig. 2.8 The schematic of the test points selected on the samples

的二次谐波信号强度减弱，降低信噪比。为了在两者之前找到最优解，我们首先探究了光斑大小对 SHG 重复性的影响。

利用灰尘定位方式，我们在 7.2 nm 的 BFO/SNTO 和 BFO/STO 样品表面分别标定两个点（如图 2.8 所示），之后将两块样品交替放入系统测试，比较在 p -out 偏振配置下，对这些样品多组测量之后的误差。

图 2.9 是在聚焦光斑直径约 $100\ \mu\text{m}$ 时的测试结果，此时，光功率 $P=70\ \text{mW}$ 。

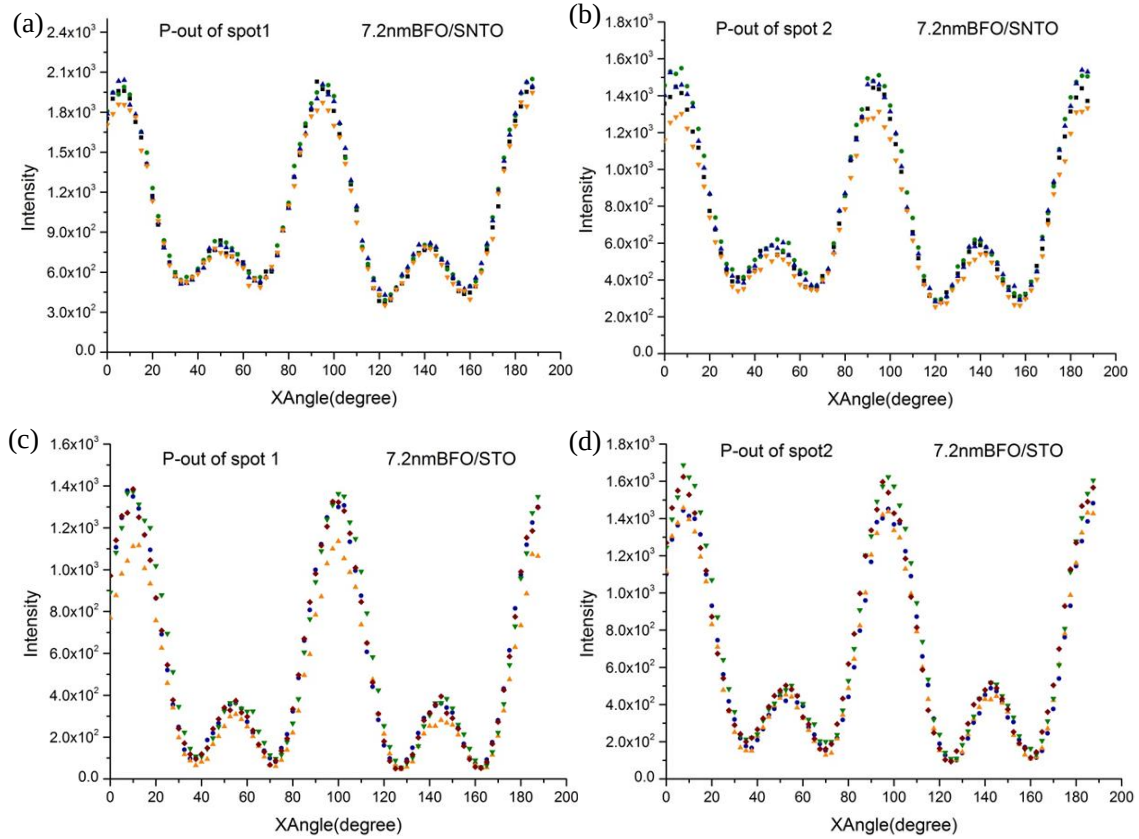


图 2.9 (a) 和 (b) 为 BFO/SNTO 样品上选定位置的 SHG 多次测试结果；(c) 和 (d) 为 BFO/STO 样品上选定位置的 SHG 多次测试结果。

Fig. 2.9 (a) and (b) show the SHG results of the picked points on BFO/SNTO sample. (c) and (d) show that of the picked points on BFO/STO sample.

以上四组曲线的最大数值误差依次为：7.7%、9.8%、14.7%和 11.6%。在完全聚焦时，光斑面积减小、入射光强减弱，都会影响肉眼对光斑位置的判断，而造成误差。之后，调节入射光路聚焦透镜的位置，使样品表面光斑直径增至约 $1\ \text{mm}$ ，此时 SHG 信号强度减弱约两个数量级。增大入射光功率至 $350\ \text{mW}$ ，重复上述实验过程，得到的四组曲线最大数值误差依次为：5.2%、9.7%、5.0%和 10.8%。可见原位测量在 SHG 实验中的重要性。

随着光斑面积增大, SHG 实验的重复性确实有所提高。但是因为所需光功率高, 热效应逐渐累积, 在实验后期, 样品出现了不可逆的损伤。权衡之下, 我们决定在需要反复取放样品时, 采用完全聚焦并辅以远场显微镜完成实验。

2.3.2 二次谐波实验数据分析与讨论

根据 $1/2$ 波片和检偏器 (即入射光和反射光偏振方向) 的不同组合, 我们用了两种配置来进行相关的 SHG 实验: p -out 代表选定出射光偏振方向平行于入射面不变 (p 光), 改变入射光的偏振方向; s -out 代表选定出射光偏振方向垂直于入射面不变 (s 光), 改变入射光的偏振方向。

不同厚度 BFO 薄膜的 SHG 偏振各向异性实验结果如图 2.10 所示。观察 4 nm、12 nm 和 60 nm 的 BFO 样品的实验结果[图 2.10(b-d)], 可见其 p -out 图样的特点具有二重旋转对称性, 有一大一小两组峰值。而且峰值出现的位置几乎一样, 即较大峰值都出现在 0° 和 180° , 较小峰值则出现在 90° 和 270° 。除此之外, 随着厚度的增加, 两个较小峰值对应的二次谐波强度逐渐下降, 到膜厚为 60 nm 时, 90° 和 270° 处的峰值已经非常小了。这种随着膜厚增加峰值的减小的情况意味着二阶非线性系数张量元必定有所改变。

从图 2.10(f)中可以看出, 180 nm 厚 BFO 薄膜的 p -out 图样和上述较薄薄膜的完全不同——两组峰值强度几乎相等, 而且峰值出现位置也偏离上述角度, 而是对称地分布在 55° 、 145° 、 235° 和 325° 附近。180 nm 厚 BFO 薄膜和其他较薄薄膜的完全不同也体现在它们的 s -out 图样特征上, 见图 2.10(h-j)和 2.10(l)。对于较薄的 BFO 薄膜, 测量得到的二次谐波 s -out 图样具有四重对称性, 峰值分布在 45° 、 135° 、 225° 和 315° 附近。而对于 180 nm 厚样品的 s -out 结果, 发现这种四重对称性完全消失。此外, 180 nm 厚 BFO 薄膜两种图样二次谐波的峰值都偏离的上述比较标准的位置, 我们认为这是由于样品的净极化方向和入射光的偏振方向不重合所致。

对比其它厚度样品的图样, 100 nm 厚 BFO 薄膜样品的 p -out 和 s -out 图样的特征介于三个较薄样品和最厚样品之间, 如图 2.10(e)和 2.10(k)所示。其 p -out 图样的较大两个峰值位置开始偏离 0° , 而且其 s -out 图样也开始有了一定的旋转角度。同时, 这些峰值的相对强度也有明显的变化, 事实上, 其 s -out 图样的四重对称性已经被打破。

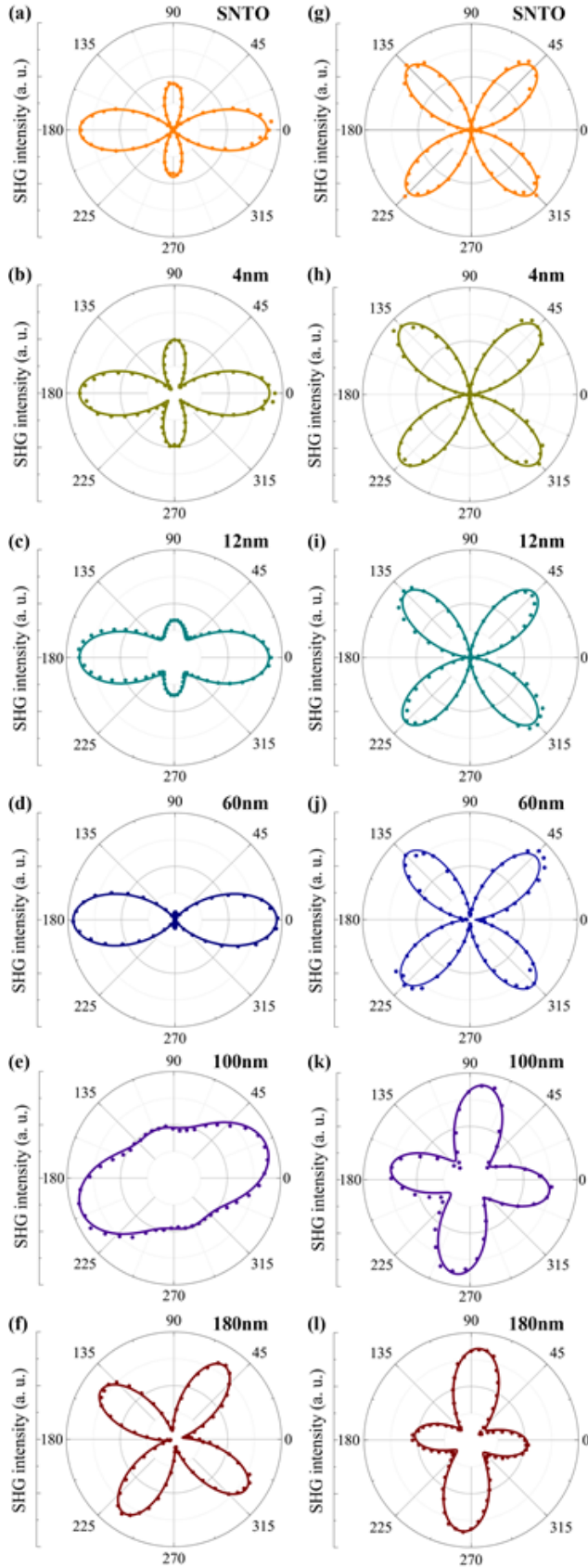


图 2.10 二次谐波极坐标图。(a) SNT0 衬底、(b)4 nm、(c)12 nm、(d)60 nm、(e)100 nm 和(f)180 nm BFO 薄膜在 p -out 偏振配置下的二次谐波强度随入射光偏振角度变化的极坐标图；(g) SNT0 衬底、(h)4 nm、(i)12 nm、(j)60 nm、(k)100 nm 和(l)180 nm BFO 薄膜在 s -out 偏振配置下的二次谐波强度随入射光偏振角度变化的极坐标图。点是实验数据，实线为理论拟合结果。

Fig. 2.10 SHG anisotropy polar plots of substrate and BFO thin films with the thicknesses of 4, 12, 60, 100 and 180 nm measured in (a-f) p -out configuration and (g-l) s -out configuration. Colored spots are the experimental data, while the solid lines are the simulation results.

值得注意的是，100 nm 厚的 BFO 样品中，无论 p -out 还是 s -out，其 SHG 信号的最小值均已不为零，而是具有相当强度，这可能是由于在光斑照射的面积内，

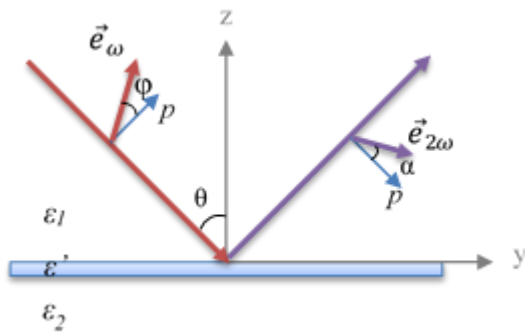
薄膜内不同朝向类的 R 畴结构产生的二次谐波信号的叠加结果。也不能排除因为薄膜内共存类 R 相和类 T 相，它们产生的二次谐波信号叠加的结果，因此与之相关的进一步的实验亟待设计与验证。

根据表面二次谐波模型，我们从二次谐波的理论出发，对实验结果进行了分析和拟合。

在图 2.8 所示的坐标系下，BFO 薄膜产生二次谐波强度 $I_{(2\omega)}$ 与相应光子数之间的关系可以写成^[35]：

$$\left\{ \begin{aligned} I_{(2\omega)} &= \frac{32\pi^3 \omega^2 \sec^2 \theta_{(2\omega)}}{c^3 \epsilon_{1(2\omega)}^{1/2} \epsilon_{1(\omega)}} \left| \vec{e}_{(2\omega)}' \cdot \vec{\chi}^{(2)} : \vec{e}_{(\omega)}' \vec{e}_{(\omega)}' \right|^2 I_{in(\omega)}^2 \\ S_{(2\omega)} &= \frac{I_{(2\omega)}}{\hbar\omega / aT} \propto I_{(2\omega)} \end{aligned} \right. \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

这里 $\vec{\chi}^{(2)}$ 即是二阶非线性系数； T 和 a 分别表示光脉宽和光束横截面积； ϵ_1 和 c 分别是真空的介电常数和光速； $\vec{e}_{\omega}' = \vec{L}_{\omega} \cdot \vec{e}_{\omega}$ ，这里 $\vec{e}_{\omega}'$ 表示频率为 ω 的光电场的单位矢量方向； $\vec{L}$ 是菲涅尔传输因子（transmission Fresnel factor），表示各光场分量在两种介质间传播的关系，它的对角张量元如下^[35, 51]：



$$\begin{aligned} L_{xx} &= \frac{2k_{1z}}{k_{1z} + k_{2z}}, \\ L_{yy} &= \frac{2\epsilon_1 k_{2z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}}, \quad \dots (2.2) \\ L_{zz} &= \frac{2\epsilon_1 k_{1z}}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}} \cdot \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}, \end{aligned}$$

图 2.11. 实验室坐标系（与图 1.1 一致）。

Fig. 2.11 Laboratory coordinate, consist with that in Fig. 1.1.

和所引参考文献略有不同，原因坐标系选择有差别，因此在这里要说明的是怎样根据具体坐标系确定 L 张量三个张量元相应表达式。基本原则是：s 光所在的坐标轴为角标的 L 因子，不含介电常数项。上式中， ϵ_2 代表 BFO 薄膜的介电常数， k_{1z} 表示在空气中光波矢沿 z 轴的投影， k_{2z} 表示在 BFO 薄膜中光波矢沿 z 轴的投影。

已知 (001) 方向 STO 单晶表面具有 4mm 对称性^[103], 略微掺杂的 SNT0 衬底表面和 STO 的一样, 也是 4mm 对称性。当 BFO 薄膜很薄时, 可以近似认为薄膜表面的对称性和衬底的一致。对于 4mm 对称性, 其二阶非线性张量形式如下:

$$\vec{\chi}_{4mm}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2.3)$$

将其代入式 (2.1) 中, 我们可以得到在该对称性下二次谐波强度随入射光偏振角度的关系式如下:

$$\begin{cases} S_{p-out} \propto (A \cos^2 \varphi - B \sin^2 \varphi)^2 \\ S_{s-out} \propto (C \sin 2\varphi)^2 \end{cases} \dots\dots\dots (2.4)$$

其中,

$$\begin{aligned} A &= \left[\frac{\sqrt{2}}{2} L_{yy}^{\omega} L_{zz}^{\omega} L_{yy}^{2\omega} \chi_{15} - \frac{1}{2} L_{zz}^{2\omega} (L_{yy}^{\omega})^2 \chi_{31} - \frac{1}{2} L_{zz}^{2\omega} (L_{zz}^{\omega})^2 \chi_{33} \right], \\ B &= \frac{\sqrt{2}}{2} L_{zz}^{2\omega} (L_{xx}^{\omega})^2 \chi_{31}, \\ C &= \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot L_{xx}^{\omega} L_{zz}^{\omega} L_{xx}^{2\omega} \chi_{15} \end{aligned} \dots\dots\dots (2.5)$$

φ 为入射基频光的偏振方向; L_{xx}^{ω} , L_{yy}^{ω} 和 L_{zz}^{ω} 是对频率为 Ω 的光的菲涅尔传输因子。

我们用公式组 (2.4) 拟合了 SNT0 衬底和三个较薄 BFO 薄膜 (4 nm、12 nm 和 60 nm) 的 SHG 实验结果, 发现理论和实验符合得很好, 如图 2.10(a-d) 和 (g-j) 的实线所示。而对于 180 nm 厚的 BFO 薄膜样品的 SHG 实验结果, 这组公式就完全失效了。这说明此时薄膜已不再满足 4mm 对称性, 其结构发生了变化。

前文已经说过, 随着膜厚的增加, BFO 薄膜内的应力被逐渐释放, 这会造成薄膜对称性从类 *T* 相到类 *R* 相的转变, 从图 2.1 得知, 类 *R* 相的 BFO 薄膜结构属于点群 *m*, 而对于 *m* 对称性, 当其镜面和入射面平行时, 其二阶非线性张量形式如下:

$$\vec{\chi}_m^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{24} & 0 & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & 0 & \chi_{35} & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (2.6)$$

同样，代入光强/光子数计算公式，得到相应的 SHG 强度随入射光偏振方向的关系式：

$$\begin{cases} S_{p-out} \propto (D \sin 2\varphi + E \cos^2 \varphi - F \sin^2 \varphi)^2 \\ S_{s-out} \propto (H \sin 2\varphi + I \cos^2 \varphi + J \sin^2 \varphi)^2 \end{cases} \dots\dots\dots (2.7)$$

其中，

$$\begin{aligned} D &= \frac{1}{2} (L_{xx}^\omega L_{yy}^\omega L_{yy}^{2\omega} \chi_{26} - L_{xx}^\omega L_{zz}^\omega L_{zz}^{2\omega} \chi_{15}), \\ E &= \left[\frac{\sqrt{2}}{2} L_{yy}^\omega L_{zz}^\omega L_{yy}^{2\omega} \chi_{24} - \frac{\sqrt{2}}{4} (L_{yy}^\omega)^2 L_{zz}^{2\omega} \chi_{32} - \frac{\sqrt{2}}{4} (L_{zz}^\omega)^2 L_{zz}^{2\omega} \chi_{33} \right], \\ F &= \frac{\sqrt{2}}{2} (L_{xx}^\omega)^2 L_{yy}^{2\omega} \chi_{31}, \\ H &= \frac{\sqrt{2}}{2} L_{xx}^\omega L_{zz}^\omega L_{xx}^{2\omega} \chi_{15}, \\ I &= \frac{1}{2} [(L_{yy}^\omega)^2 L_{xx}^{2\omega} \chi_{15} + (L_{zz}^\omega)^2 L_{xx}^{2\omega} \chi_{13}], \\ J &= (L_{xx}^\omega)^2 L_{xx}^{2\omega} \chi_{11}. \end{aligned} \dots\dots\dots (2.8)$$

对 180 nm 厚 BFO 薄膜 SHG 实验结果的拟合，在公式组 (2.4) 失效的情况下，公式组 (2.7) 却能很好地实现，见图 2.10(f)和图 2.10(l)中实线；而对于 100 nm 厚的 BFO 薄膜样品，用公式组 (2.7) 去拟合其 SHG 结果，比公式组 (2.4) 的效果更好，图 2.1(e)和图 2.10(k)中是实线是用公式组 (2.7) 的拟合结果。

这印证了之前的推测：较薄的 BFO 薄膜的对称性和衬底表面是一样的，即都是 4mm 对称性。对于 100 nm 和 180 nm 的 BFO 薄膜，理论和实验都证明它们的结构不再满足 4mm 对称性，而是属于点群 *m*。较薄膜的 s-out 图案与衬底几乎完全一样，呈现四重对称性，而类 *R* 相 BFO 薄膜的 s-out 图案的四重对称性则消失，结合理论公式，我们认为 SHG 的 s-out 图样中，四重对称性图案的消失标志着 BFO 薄膜中 *R* 相的出现。

此外，当取某些特定角度的 SHG 强度值，可以得到二阶非线性系数之间的比例关系。根据上述公式，对满足 4mm 对称性的样品的 p -out 图样中取 $\varphi=90^\circ$ 以及 s -out 图样中取 $\varphi=45^\circ$ 时的二次谐波强度值，可以得到：

$$\sqrt{\frac{S_{p-out, \varphi=90^\circ}}{S_{s-out, \varphi=45^\circ}}} = \frac{B \sin^2 \alpha}{C \sin 2\alpha} = \frac{\chi_{31}}{\chi_{15}} \cdot \frac{(L_{xx}^\omega)^2 L_{zz}^{2\omega}}{L_{xx}^\omega L_{zz}^\omega L_{xx}^{2\omega}} = \frac{\chi_{31}}{\chi_{15}} \cdot \frac{L_{xx}^\omega L_{zz}^{2\omega}}{L_{zz}^\omega L_{xx}^{2\omega}} \dots\dots (2.9)$$

近似把界面层和介质 2 视为同种介质， $\varepsilon_2=\varepsilon'$ ， L_{zz} 中比值因子即为 1，沈元壤先生书中便是用的这种近似的表达。 k_{1z} 表示在介质 1 中波矢在 z 方向的分量， k_{2z} 表示在介质 2 中波矢在 z 方向的分量，入射角都是 45° ，在介质 2 中波矢与 z 方向的夹角与波长有关，记基频光在介质 2 中此角度为 ξ ，倍频光此角度为 σ ，

$$\begin{aligned} \therefore k_{1z}^\omega &= \frac{2\pi}{\lambda} \cos \theta = \frac{\sqrt{2}\pi}{\lambda}, k_{2z}^\omega = \frac{2\pi}{\lambda} \cos \xi \\ k_{1z}^{2\omega} &= \frac{2\pi}{\lambda/2} \cos \theta = \frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda}, k_{2z}^{2\omega} = \frac{2\pi}{\lambda/2} \cos \sigma = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \sigma \end{aligned} \dots\dots\dots (2.10)$$

代入 L 对角元的表达式 (2.2)，得：

$$\begin{aligned} L_{xx}^\omega &= \frac{2k_{1z}^\omega}{k_{1z}^\omega + k_{2z}^\omega} = \frac{2 \frac{\sqrt{2}\pi}{\lambda}}{\frac{\sqrt{2}\pi}{\lambda} + \frac{2\pi}{\lambda} \cos \xi} = \frac{2}{1 + \sqrt{2} \cos \xi} \\ L_{yy}^\omega &= \frac{2\varepsilon_1 k_{2z}^\omega}{\varepsilon_2 k_{1z}^\omega + \varepsilon_1 k_{2z}^\omega} = \frac{2\varepsilon_1 \frac{2\pi}{\lambda} \cos \xi}{\varepsilon_2 \frac{\sqrt{2}\pi}{\lambda} + \varepsilon_1 \frac{2\pi}{\lambda} \cos \xi} = \frac{2\sqrt{2}\varepsilon_1 \cos \xi}{\varepsilon_2 + \sqrt{2}\varepsilon_1 \cos \xi} \\ L_{zz}^\omega &= \frac{2\varepsilon_1 k_{1z}^\omega}{\varepsilon_2 k_{1z}^\omega + \varepsilon_1 k_{2z}^\omega} = \frac{2\varepsilon_1 \frac{\sqrt{2}\pi}{\lambda}}{\varepsilon_2 \frac{\sqrt{2}\pi}{\lambda} + \varepsilon_1 \frac{2\pi}{\lambda} \cos \xi} = \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \sqrt{2}\varepsilon_1 \cos \xi} \\ L_{xx}^{2\omega} &= \frac{2k_{1z}^{2\omega}}{k_{1z}^{2\omega} + k_{2z}^{2\omega}} = \frac{2 \frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda}}{\frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda} + \frac{4\pi}{\lambda} \cos \sigma} = \frac{2}{1 + \sqrt{2} \cos \sigma} \\ L_{yy}^{2\omega} &= \frac{2\varepsilon_1 k_{2z}^{2\omega}}{\varepsilon_2 k_{1z}^{2\omega} + \varepsilon_1 k_{2z}^{2\omega}} = \frac{2\varepsilon_1 \frac{4\pi}{\lambda} \cos \sigma}{\varepsilon_2 \frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda} + \varepsilon_1 \frac{4\pi}{\lambda} \cos \sigma} = \frac{2\sqrt{2}\varepsilon_1 \cos \sigma}{\varepsilon_2 + \sqrt{2}\varepsilon_1 \cos \sigma} \end{aligned}$$

$$L_{zz}^{2\omega} = \frac{2\varepsilon_1 k_{1z}^{2\omega}}{\varepsilon_2 k_{1z}^{2\omega} + \varepsilon_1 k_{2z}^{2\omega}} = \frac{2\varepsilon_1 \frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda}}{\varepsilon_2 \frac{2\sqrt{2}\pi}{\lambda} + \varepsilon_1 \frac{4\pi}{\lambda} \cos \sigma} = \frac{2\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + \sqrt{2}\varepsilon_1 \cos \sigma} \dots\dots\dots (2.11)$$

将其代入式 (2.9), 可得:

$$\sqrt{\frac{S_{p-out}}{S_{s-out}}} = \frac{\chi_{31}}{\chi_{15}} \cdot \frac{(\varepsilon_2 + \sqrt{2}\varepsilon_1 \cos \xi)(1 + \sqrt{2} \cos \sigma)}{(\varepsilon_2 + \sqrt{2}\varepsilon_1 \cos \sigma)(1 + \sqrt{2} \cos \xi)} \dots\dots\dots (2.12)$$

根据折射定律: $n_1 \sin 45^\circ = n_\omega \sin \xi = n_{2\omega} \sin \sigma$, 将空气的折射率近似看作 1,

$$\therefore \sin^2 \xi = \left(\frac{\sin 45^\circ}{n_\omega}\right)^2 = \frac{1}{2n_\omega^2}, \text{得到 } \cos \xi = \sqrt{1 - \frac{1}{2n_\omega^2}}, \text{同理: } \cos \sigma = \sqrt{1 - \frac{1}{2n_{2\omega}^2}}$$

根据 $n = (\varepsilon_r \mu_r)^{1/2}$, 无机材料中 $\mu_r \approx 1$, 因此 $\varepsilon \approx n^2$, 并近似空气的介电常数为 1, 即 $\varepsilon_1 \approx 1$, 磁导率为 1, 那么 $\varepsilon \approx n^2$, 此时, 式 (2.12) 可以化为:

$$\sqrt{\frac{S_{p-out}}{S_{s-out}}} = \frac{\chi_{31}}{\chi_{15}} \cdot \frac{(\varepsilon_2 + \sqrt{2} \cos \xi)(1 + \sqrt{2} \cos \sigma)}{(\varepsilon_2 + \sqrt{2} \cos \sigma)(1 + \sqrt{2} \cos \xi)} = \frac{\chi_{31}}{\chi_{15}} \cdot \frac{(n_\omega^2 + \sqrt{2 - \frac{1}{n_\omega^2}})(1 + \sqrt{2 - \frac{1}{n_{2\omega}^2}})}{(n_{2\omega}^2 + \sqrt{2 - \frac{1}{n_{2\omega}^2}})(1 + \sqrt{2 - \frac{1}{n_\omega^2}})} \dots\dots\dots (2.13)$$

n_Ω 即表示在介质 2 对波长为 Ω 的光的折射率, 可以通过查文献或者用椭偏仪测得。那么通过上式即可算得 $\frac{\chi_{31}}{\chi_{15}}$ 的值。在我们本章所讨论的具体工作中, n_ω 和 $n_{2\omega}$ 分别是 BFO 薄膜对 800 nm 光和 400 nm 光的折射率, ξ 和 σ 分别代表 BFO 薄膜中 800 nm 光和 400 nm 光的折射角, 近似看作不随薄膜厚度变化而改变。将 $n_\omega \approx 2.75$ 和 $n_{2\omega} \approx 3.25$ ^[93] 代入上式, 便可得到 χ_{31}/χ_{15} 的值, 见表 2.1 与之前用 1550 nm 的激光研究 25 nm 厚 BFO 薄膜生长在 (001) 取向 YAlO₃ 衬底得到的结果相比^[104], 我们得到的 χ_{31}/χ_{15} 值相对较大, 这可能是因为衬底以及实验用的波长不同所致。同理, 对于 180 nm 的 BFO 薄膜, 取其 p -out 和 s -out 图样中 $\varphi = 90^\circ$ 的二次谐波强度, 可以得到它 χ_{31}/χ_{11} 值, 也列于表 2.1 中。

需要注意, 以上推导是建立在以下几个主要近似基础上:

- (1) 空气的介电常数和空气、介质磁导率均为 1;
- (2) 薄膜和衬底界面贡献的 SHG 信号可以忽略, 这一点当薄膜厚度大于光的穿透深度时自然满足;

(3) 界面层和薄膜内部的结构相近, 不考虑表面重构。

表 2.1 根据实验计算得到的三个较薄 BFO 薄膜的非线性光学系数矩阵张量元 χ_{31}/χ_{15} 的比值和 180 nm 厚 BFO 薄膜 χ_{31}/χ_{11} 的比值。

Table 2.1 The nonlinear optical susceptibility ratio χ_{31}/χ_{15} of the three thinner BFO films and the ratio χ_{31}/χ_{11} of the 180-nm-thick BFO thin film.

Symmetry	Thickness (nm)	$\left 1 - \frac{\chi_{31}}{\chi_{15}}\right $
<i>4mm</i>	4	0.67±0.03
	12	0.84±0.06
	60	0.87±0.09
		$\left 1 - \frac{\chi_{31}}{\chi_{11}}\right $
<i>m</i>	180	1.75±0.09

2.4 本章小结

我们用 SHG 技术和 X 射线衍射技术研究了不同厚度外延生长的 BFO 薄膜的晶体结构对称性。主要成果有：

1. X 射线倒易空间衍射扫描实验证实了当膜厚小于等于 60 nm 时, BFO 薄膜呈类 *T* 相, 随着厚度增加至 180 nm, 薄膜的 (013) 衍射斑明显发生分裂, 证明薄膜呈 *R* 相;

2. 4 nm、12 nm 和 60 nm 厚 BFO 薄膜的 SHG 偏振各向异性图样的特征和衬底的一样, 结合 100 nm 和 180 nm 的图样可以明显地观察到渐变过程, 反映了薄膜结构从类 *T* 相到类 *R* 相演化;

3. 结合理论推导, 证明了 BFO 薄膜中 *R* 相的出现往往伴随着其 s-out 图样中四重对称性图案的消失。

我们的研究结果也再次证明了 SHG 技术在探测铁电钙钛矿氧化物材料的对称性变化方面是一种方便、无损而且高效的技术。同时我们也注意到对于 60 nm 的 BFO 薄膜样品, 其 SHG 图样的最小值非零, 而且 RSM 中 (013) 衍射峰有一定的展宽和变大, 这意味着薄膜内可能已经出现了类 *R* 相的区域, 这些区域在四

方相 SH 信号应该为零的偏振角度产生了 SH 信号、进而叠加而成，但这些区域比例并不高。因此接下来的实验，可以尝试能否从理论出发，拟合出不同相的占比，这将进一步拓展 SHG 技术的应用范围。

第 3 章 BaTiO₃ 相变过程的动力学研究

本章工作主要介绍了用 SHG 技术研究钛酸钡晶体在相变过程中具有的动力学特性，第一次从 SHG 的角度观察到在 BTO 相变中，位移和有序-无序两种机制共存。

3.1 研究背景

过去，研究者们把铁电材料相变机制分为位移型和有序-无序型，因为当时他们认为在某种材料的相变过程中，这两种模式是互斥的、不可能同时存在^[105-107]。而今，越来越多的证据表明，这两种机制在某些钙钛矿氧化物铁电材料的相变过程中是可以共存的^[108-110]，比如，斯洛维尼亚的 Boštjan Zalar 等人通过核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance）实验，发现 BTO 晶体在从立方相到四方相转变时，中心 Ti 原子除了在长轴方向偏离中心位置外，横向也出现了偏移，证明两种机制共存^[109]，德国马普所的 A. Bussmann-Holder 等人从理论出发，证明了在极化率模型软模行为设定下，一些钙钛矿氧化物铁电材料在发生铁电相变时，位移机制和有序-无序机制可以在一定温度区间内共存^[108]，但由于实验方法和测试手段的局限，无法同时观察到两种机制，只能单一探测一种机制是否发生。因此人们一方面需要更多的、不同的实验手段，来从多角度证明两种机制在某些材料的相变中确实发生了，另一方面也需要一种实验手段，能同时展现两种机制的作用结果。

3.1.1 BaTiO₃ 的结构和铁电特征

作为一种典型的钙钛矿氧化物铁电材料，BTO 在从高温到低温过程中会经历三次结构相变，依次是：立方相（Cubic）→125°C→四方相（Tetragonal）→0°C→正交相（Orthorhombic）→-90°C→三方相（Rhombohedral），其中立方相的 BTO 处于顺电相，后三个相均为铁电相，铁电相到顺电相的相变温度即为铁电居里温度 T_C 。对于处于四方相的铁电 BTO 单晶，其晶格对称性为 $P4mm$ ^[76]，中心 Ti^{4+} 离子偏离平衡位置的不同方向对应于极化方向的翻转，如图 3.1 所示^[9]。在引言提及的四种常见导致某些钙钛矿型材料出现铁电性的机制中，BTO 属于 B 位原子

与O原子间的共价键导致的铁电:B位离子的电子轨道与氧的2p轨道形成杂化,使O-B-O链中的B离子偏向于某一侧的O,继而出现中心(反演)对称性破缺。顺电相的BTO处于一个能量极大值,如图3.1(b)所示,因此BTO更倾向于形成具有自发极化晶格结构,这就导致晶胞沿 c 轴 $\langle 001 \rangle$ 方向伸长,形成四方相。

Ti^{4+} 离子的位移导致BTO晶胞中正负电荷中心不重合,等效于出现偶极子,产生极化,称为自发极化。因为自发极化的存在,当外加电场比较弱时,BTO的极化方向不跟随外加电场方向改变而改变,直到外加电场增强至某一阈值,因此材料的感应电极化随外加电场的变化会具有图3.1(c)的形状,称为电滞回线,阈值电场称为矫顽场。

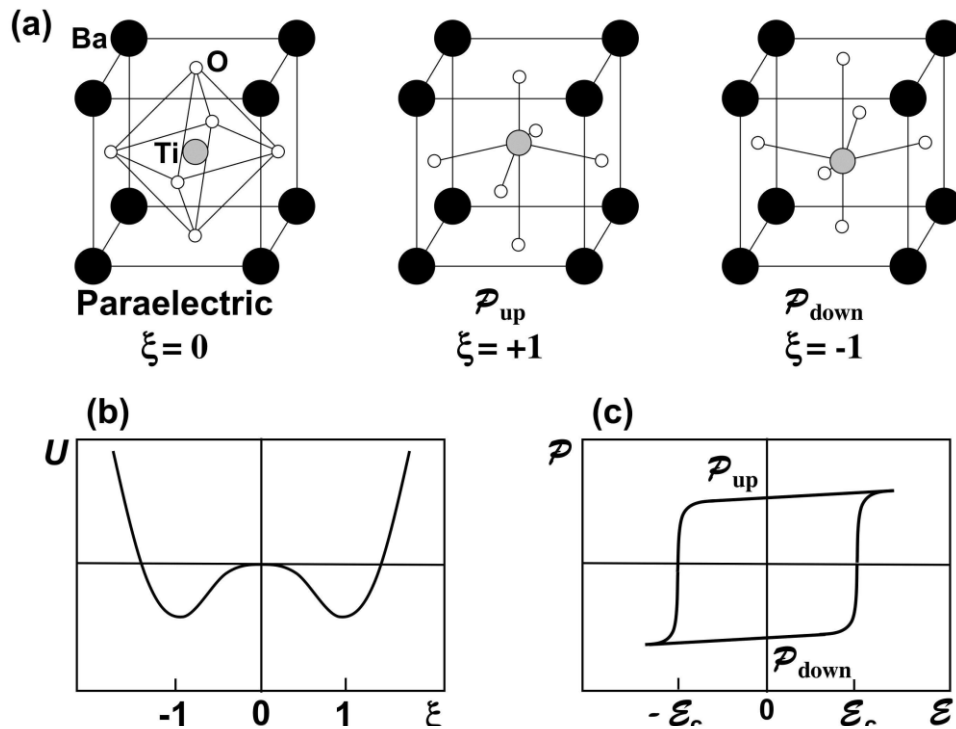


图 3.1 (a) BTO 的晶格结构示意图, 从左到右依次为高温立方顺电相、室温四方铁电相极化向上、室温四方铁电相极化向下; (b) BTO 内部能量随极化参量 ξ 的变化, 呈典型的双势阱特征; (c) BTO 材料极化电场的电滞回线示意图。^[9]

Fig. 3.1 (a) BTO crystal structures. From left to right are paraelectric cubic structure in its high temperature, ferroelectric tetragonal structure for the “up” polarization state and that for the “down” polarization state. (b) Internal energy of BTO with the typical double-well shape. (c) Typical ferroelectric hysteresis loop of BTO. ^[9]

为了保证能量最低，一般的室温 BTO 单晶块材并非单畴，因此实验中经常用外加电场极化的方法统一其自发极化方向、得到单畴的 BTO 单晶。

3.1.2 软模相变理论和结构相变两种模式

BTO 在 T_C 处的相变常被认为是软模相变的典型例子，在此对软模理论做简单介绍。在晶格动力学基础理论上，人们把铁电相变与晶格振动联系起来，解释了因为非谐性（势能对原子位置偏移的高阶项^[109]）的存在，作用在离子上的微观力是温度的函数，因此晶格的振动模式频率会随温度变化而改变，而当温度接近 T_C 时，晶格中某一振动模式所对应的恢复力趋于零，使得此振动模式的特征频率趋于零，该晶格振动模式便称为软模，同时非零静态模式出现位移，导致结构相变，具体的理论推导参加文献^[111]。

软模理论最初是发展起来解释位移型铁电相变系统的，随后人们逐渐认识到它也同样适用于有序-无序型铁电相变系统。根据晶体中的势能曲线形状不同，人们提出了结构相变的两种极端模型，即位移型和有序-无序型，两种模式的势能曲线分别如图 3.2(a)和图 3.2(b)所示。

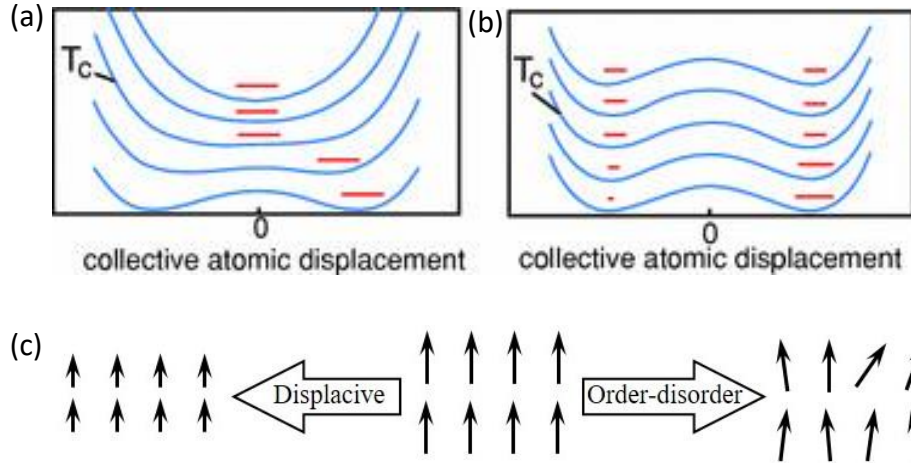


图 3.2 两种模式的材料从铁电到顺电转变的内部局域势能演化示意图，（a）位移型和（b）有序-无序型^[6]；（c）铁电相变的纯位移机制和纯有序-无序机制下极化变化的唯象示意图，箭头的方向和长度代表铁电极化的方向和强度。

Fig. 3.2 (a) Displacive versus (b) order-disorder transitions in locally distorted materials accounting for the ferroelectric-to-paraelectric transition^[6]. (c) Sketch of the phenomenological polarization changing in the two modes. The orientation and length of these arrows indicate the direction and intensity of ferroelectric polarization.

铁电材料中原子的非谐振动使其能量最低位置/平衡位置相对于材料的顺电相发生位移，而结构相变的发生与原子是否有偏离位移相关，这种相变机制/模式称为位移型相变，具有这种相变特征的铁电体称为位移型铁电体，一直以来，BTO 和 PbTiO_3 都被认为是典型的位移型铁电体^[112]。

在另外一些铁电材料中，一些原子或原子团具有多个平衡位置，在这些材料的顺电相，原子或原子团对这些位置的占据是无序分布的，而在铁电相，原子或原子团会有选择地占据其中某个位置，这便是产生自发极化的另一种模式/机制。因其相变是原子有序化分布的结果，所以被称为有序-无序型相变，具有这种相变特征的铁电体称为有序-无序型铁电体，代表材料是 KH_2PO_4 (KDP)。

图 3.2(c)给出了两种模式中极化变化的唯象表示，希望能帮助读者理解两者的区别。需要注意的是，这种分类并不绝对，而是近似的，在许多铁电体内两种模式会共存，有些是同时显现、有些是在不同温区内呈现不同的模式。当然，这与研究手段也密切相关，比如，随着实验手段多样和实验精度的提高，已经有一些实验结果表明，顺电相 BTO 的 Ti 原子具有多个平衡位置^[108, 109]，原来被认为是典型位移型铁电体的 BTO 在结构相变时也体现了有序-无序的模式特征。

3.1.3 原子力显微镜及压电力显微镜

对铁电材料铁电相关性质的表征，除了 SHG 技术，常用的也有搭载于原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 的压电力显微镜 (Piezoelectric Force Microscope, PFM)，分辨率可达原子量级。在我们的实验中，它们被用来表征样品形貌、保证原位测量、表征表面畴结构。

本论文所用设备为 Asylum Research 公司的 MFP-3D 型原子力显微镜，该型号的系统示意图见图 3.2，由超辐射发光二极管发射激光，聚焦到带有针尖的悬梁臂表面，再反射至光位置敏感传感器 (Position Sensitive Diode, PSD)；样品放置在 x-y 驱动台上，扫描时驱动台接收移动信号；不同模式下通过采集不同的信号数据而得到样品表面信息、极化信息等。实验用探针为 Olympus Electrilever 公司生产的 Ti/Ir 包覆的硅探针，空气中振动频率 $f_{\text{free}} \approx 70 \text{ KHz}$ 。

AFM 利用了原子之间的范德华力，将一段固定、另一端带有微小针尖的悬梁臂对样品表面进行扫描，通过控制针尖尖端原子和样品表面原子间范德华力恒

定,使悬梁臂在两者作用力的等位面、垂直于样品表面方向起伏,引起由悬梁臂反射的光斑在 PSD 上移动,从而得到样品表面的形貌信息。

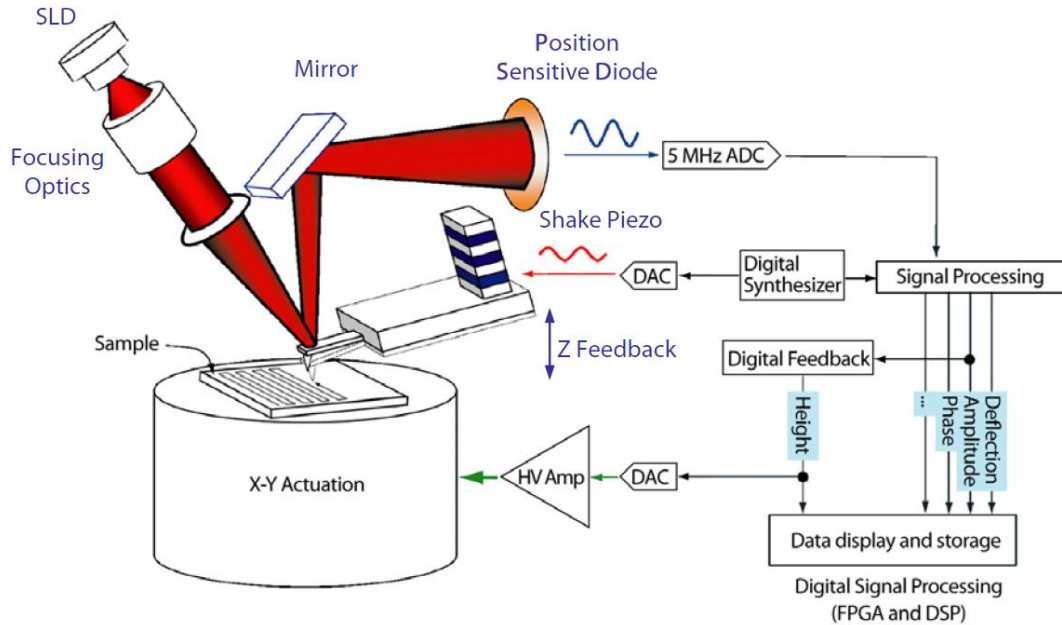


图 3.2 MFP-3D 系统结构示意图。SLD（Super Luminescent Diode）表示超辐射发光二极管。^[2]

Fig. 3.2 The system diagram of MFP-3D AFM. ^[2]

根据扫描时针尖在样品表面的不同运动状态,如图 3.3 所示^[2],常用的 AFM 可分为轻敲模式(也被称为间歇式接触模式)和接触模式。在轻敲模式下,设置某一振幅值,使针尖以该振幅并偏离 f_{free} ($f < f_{free}$) 的频率振动,设定的振幅会使反射光斑在 PSD 振动而产生稳定偏压,当针尖扫描过样品表面时,反馈系统为了保持 PSD 偏压值(其实是为了保持针尖的振幅不变),会在振幅小于设定值(表面隆起)时对 Z 向压电材料(图 3.2 中 Z feedback 位置处)施加电压使其收缩,而在振幅大于设定值(表面凹陷)时对 Z 向压电材料施加电压使其伸长,从而通过记录施加电压值的大小来表征表面形貌;在接触模式下,针尖与样品接触使 PSD 上光斑产生正向位移,产生的电压设定为偏压,在当样品在 x-y 面内运动时,通过施加在 Z 向压电材料电压的变化来维持该偏压,即悬梁臂会一直处于弯曲状态。因此两种模式的区别主要在于:前者是保持 PSD 上的光斑振动的振幅不变,后者则是保持 PSD 上光斑位置不变。

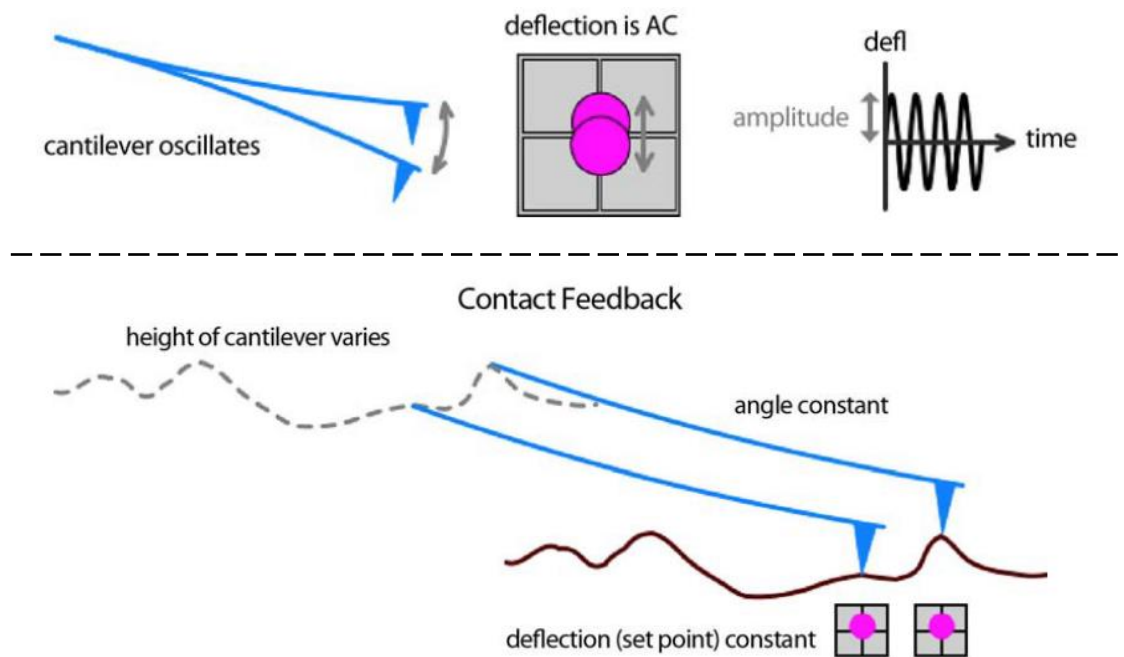


图 3.3 (a) 轻敲模式和 (b) 接触模式的 AFM 原理示意图。^[2]

Fig. 3.3 Working principle diagram of AFM in (a) AC mode and (b) contact mode.^[2]

逆压电效应：压电效应指的是对某些电介质施加应力、介质内部产生电势差的现象，逆压电效应便是指对某些电介质的极化方向上施加电场、介质出现应力或形变的现象。

逆压电效应是 **PFM** 探测铁电畴的基础。在接触模式下，通过导电探针施加一定频率的交流电信号到针尖，使铁电材料表面处于电场中，由于逆压电效应，该电场会引起样品沿其极化方向的伸缩形变，后续原理与 **AFM** 类似，引起悬梁臂反射光斑的位置变化，通过锁相放大器分离出与外加交流电信号同频率的针尖振动的振幅和相位，便可得到电畴的特性，其中，振幅大小反映样品压电系数的大小，相位的变化反映铁电畴的极化方向的不同^[113]。

3.2 二次谐波实验

我们采用典型了反射式二次谐波光路系统，对两种 **BTO** 单晶样品进行实验，样品购于合肥科晶公司，采用顶部籽晶溶液提拉法 (Top Seeded Solution Growth) 长成，一种为面外方向极化的 (001) 向切的 **BTO** 单晶，另一种 (100) 向切 **BTO**

单晶，后续未经任何极化操作，因此其表面附近的极化状态应该是面内极化畴随机排列。

光路示意图如图 3.4 所示，与第二章的光路设置很相似，主要不同是样品台更换为变温台。变温台由英国 Linkam 公司生产，型号为 THMS600，配以控制器和液氮系统，可变温区可以达到 -196 °C 到 600 °C^[114]，石英窗片保证了光的入射和出射。入射激光功率 $P = 70 \text{ mW}$ ，实验中同样会采用 p -out 和 s -out 两种偏振配置进行测试（配置说明详见第二章）。

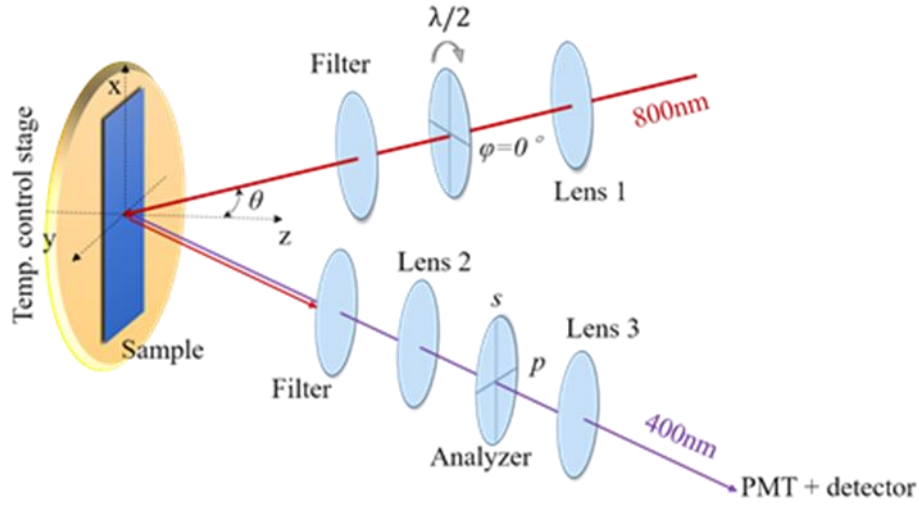


图 3.4 本工作采用的典型反射式 SHG 光路示意图，图示坐标系为实验室坐标系，与样品方位无关。

Fig. 3.4 Typical reflected SHG configuration with the temperature changing stage. The coordinate as shown is sample independent.

3.2.1 二次谐波确定相变

实验中我们发现，在入射光和出射光都为 p 偏振时，得到的 SHG 信号最强。于是，在该偏振配置下，我们首先对两种样品进行变温 SHG 实验。两种样品从室温加热至 400 °C，随即再降温至室温，变温速率为 15 °C/分钟，在每一个温度点保温 30 秒。

得到的数据用公式 $I_{Norm}^{2\omega} = I_T^{2\omega} / I_{(25^\circ\text{C})}^{2\omega}$ 进行归一化处理， $I_T^{2\omega}$ 表示当前温度下的 SH 强度， $I_{(25^\circ\text{C})}^{2\omega}$ 表示室温时的 SH 强度。同时，因为对数坐标系比常规坐

标系能更好地反映跨多个数量级的数据的变化幅度，所以我们选择对数坐标系来表现两种 BTO 样品的 SHG 信号随温度的变化，如图 3.5 所示。

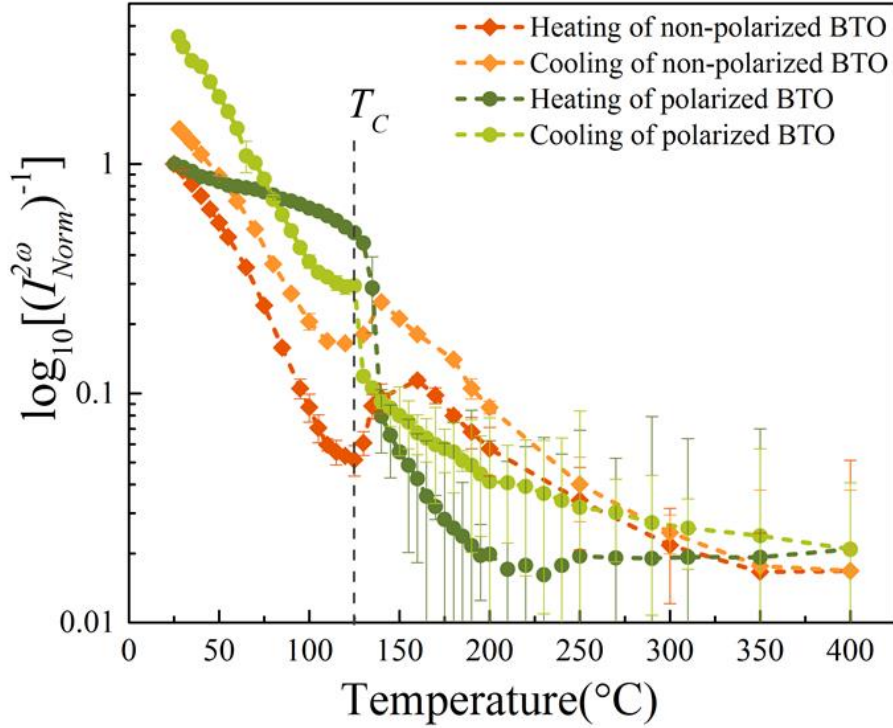


图 3.5 两种样品随温度的变化的归一化二次谐波信号 $I_{Norm}^{2\omega} = I_{(T)}^{2\omega} / I_{(25^\circ C)}^{2\omega}$ ，图中灰色虚线指示温度为 BTO 的铁电居里转变温度 125°C。

Fig. 3.5 Temperature dependent of the normalized SHG signal $I_{Norm}^{2\omega} = I_{(T)}^{2\omega} / I_{(25^\circ C)}^{2\omega}$ for the polarized and non-polarized BTO crystals. The Curie temperature of BTO is marked by gray dashed line at 125 °C.

从图 3.5 可以看出，随着温度升高，两种样品产生的二次谐波强度均整体呈下降趋势。而两者的区别之一在于，在升温过程开始阶段，不极化（100）向切的 BTO 样品的 SH 信号强度下降得更快。我们认为，出现这种不同是因为对（001）方向极化的 BTO 来说，由于其极化方向被一致化，在表面形成电场，吸引大量空气中的带电粒子在样品表面聚集，这些带电粒子进而对偏离中心位置的 Ti 原子的位移型极化产生钉扎效应^[115]。而对于极化方向沿面内的（100）不极化的 BTO 样品来说，它的表面没有电荷积累、没有钉扎效应，因此当温度开始升高时，中心 Ti 原子的位移便会减小得更迅速。这种钉扎效应

的影响也体现在：对于极化的 BTO 样品，它的升温曲线和降温曲线的形状差异明显，因为在立方相 BTO 的降温过程中，不会有表面沉积电荷的参与。

当升温至 125 °C 后，可以看出，极化 BTO 样品的 SH 信号强度迅速下降，表明发生了从四方相到立方相的相变，同时表面电荷的钉扎效应大幅减弱。有意思的是，对于未极化的 BTO 样品，当温度升过 125 °C 后，其 SH 信号强度略有恢复，并在 $T_C + \sim 30$ °C 时，达到峰值，峰值处恢复了其 SH 初始信号的近 10%，之后信号强度继续减弱，直到可以忽略。

在之后的降温阶段，对于两种 BTO 单晶样品，它们各自的降温曲线和各自的升温曲线均不重合。虽然两种样品的变温曲线形状不一样，但在降温至室温时，两者的 SH 信号与各自的初始值相比，均有所增大，(001) 极化样品 SH 信号的增幅比 (100) 未极化样品的增幅大。

3.2.2 二次谐波实验数据分析与讨论

为了进一步研究在变温过程中两种样品对称性的变化，我们对这些样品进行了变温原位 SHG 偏振相关测试，得到了处于不同相的 BTO 的 SHG 各向异性图样，见图 3.6. 对于 (001) 向极化的 BTO 样品，在整个升温发生相变的过程中，不论是在四方相[图 3.6(a)]还是在立方相[图 3.6(b)]，其 SHG 各向异性图样的形状特征都一样：*p*-out 图样具有二重旋转对称性，有一大一小两对峰值，*s*-out 图样具有四重旋转对称性。这种一致性说明 (001) 向极化 BTO 的表面结构对称性在升温过程中是被保持的，一直属于 4mm 点群^[52]，也说明该过程中没有面内净极化出现。

很容易理解，四方相下面外方向极化的 BTO 晶体，其表面晶格基本结构是正方形，立方相的 BTO 晶体更是如此。同样，对于处于立方相的 (100) 向未极化 BTO 样品，它的表面晶格结构也属于 4mm 点群，和我们组之前研究的立方相 STO 表面相似，所以它的 SHG 各向异性图[图 3.6(e)]也满足本段之前描述的特征。上述三种情况下，用 4mm 对称性推导出的理论公式（式 2.2）去拟合实验数据，如图 3.6(a)、3.6(b)和 3.6(e)中的实线所示，可以看出，拟合结果非常好。

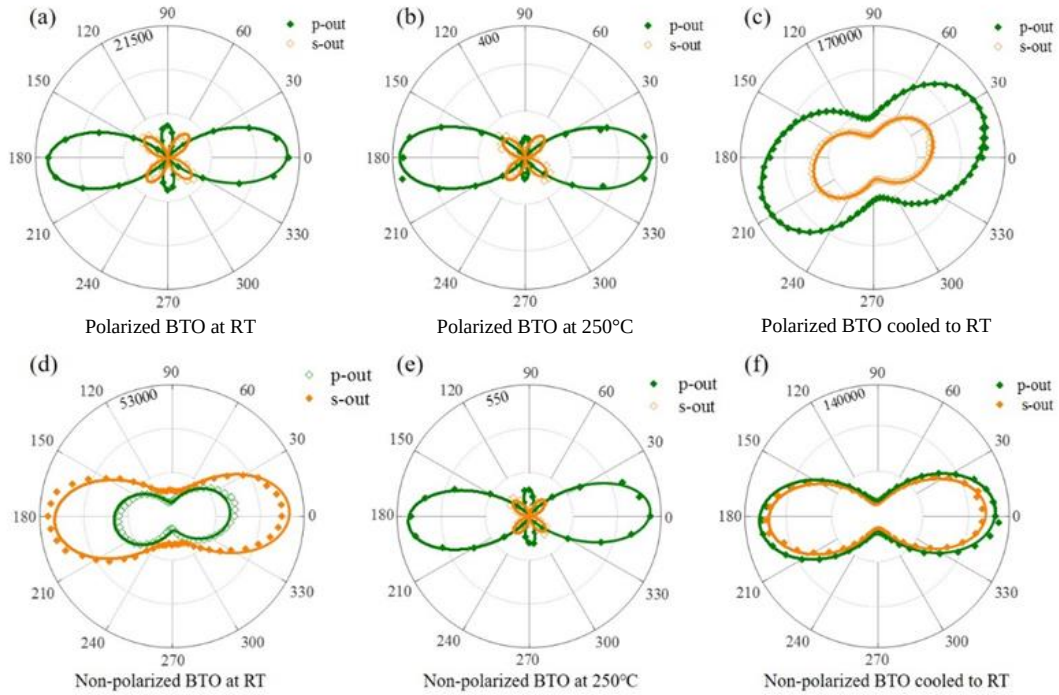


图 3.6 在 (a) 室温、(b) 加热至 250°C、(c) 冷却至室温下 (001) 向极化的 BTO 样品的 SHG 各向异性图；在 (d) 室温、(e) 加热至 250°C、(f) 冷却至室温下 (100) 向不极化的 BTO 样品的 SHG 各向异性图。图中实心点和空心点均为实验数据，实线为理论拟合。

Fig. 3.6 *In-situ* SHG anisotropy polar plots for the polarized (001) BTO at (a) room temperature (RT), (b) 250 °C, and (c) cooled to RT. And that for the non-polarized (100) BTO at (d) RT, (e) 250 °C, and (f) cooled to RT. The dots are experimental data, while the solid lines are theoretical fittings.

变温前，室温下不极化 BTO 单晶的表面极化方向主要在面内，属于点群 $m^{[116]}$ ，图 3.6(d)给出了此时 BTO 的 SHG 偏振各向异性图样，图中实线是用 m 对称性推导出的公式（式 2.5）对实验数据的拟合结果。

图 3.6(c)和 3.6(f)给出了两种样品加热后、再冷却至室温时的 SHG 偏振各向异性图。因为退火操作会破坏 BTO 晶体原有的铁电有序（特别是对极化的样品），导致晶体中出现多畴结构^[117]，所以我们假设退火之后、在光斑照射区域内的 BTO 样品的表面极化情况有极化沿面外方向（对称性为 $4mm$ ）和极化沿面内方向（对称性为 m ）同时存在，便应该将两种对称性推导出的公式结合起来对实验数据进行拟合，图 3.6(c)和 3.6(f)中的实线即为拟合结果，可以看出拟合得非常好。

接下来，我们对铁电相变的两种机制（位移型和有序-无序型）分别会怎样影响铁电材料的二次谐波信号进行讨论。首先，由于铁电材料产生的二次谐波强度与其自发极化大小成正比^[115]，因此对于位移型相变，在温度升高时，产生铁电效应的原子位移减小（对 BTO 来说就是中心 Ti 原子偏离平衡位置的位移减小），即自发极化减小，便引起 SH 信号强度的减弱。也就是说，如果 BTO 晶体的铁电相变完全是位移型的，那么其 SHG 随温度变化曲线整体应该是一直下降，这显然与我们观测到的结果不符。再来看有序-无序型相变，对于某一铁电畴，假设其中原子的铁电位移保持不变，仅极化方向发生改变造成无序化，必会引起畴的分裂以及畴壁的增多，畴壁处的对称性破缺便会产生 SH 信号，从而增强 SHG 强度。

对于变温前(001)向极化的 BTO，其 SH 信号来源于面外方向对称性破缺，包括表面对称性破缺和(001)向极化引起的对称性破缺。当升温超过 T_C 时，其 SHG 强度的迅速下降，下降为不到初始值的 10%，表示此时 BTO 晶体从四方相变为立方相，极化引起的对称性破缺消失；我们也注意到，在 T_C 后相当长的温度区间内（ $T > 150^\circ\text{C}$ ），都还能探测到随温度下降而减小 SH 信号，这种“立方相 BTO 中仍能产生二次谐波的现象”在其他一些研究中也出现过，可被样品表面非均匀介质、局域不均匀和量子顺电效应解释^[103, 115, 118-120]。除了在 25°C [图 3.4(a)] 和 200°C [图 3.4(b)] 的 SHG 各向异性图样的形状是一样的，我们在 25°C 到 200°C 升温过程中也取了其他一些温度点，得到的 SHG 各向异性图样的形状同样一致，说明(001)向极化 BTO 在被加热的过程中，其表面对称性没有发生变化，中心对称性一直沿面外方向被打破，因此我们认为，在面外方向极化的 BTO 晶体的铁电相变过程中，只有位移机制起作用。

对于(100)未极化的 BTO 样品，如果在其升温相变过程中只有位移机制发生，其 SHG 信号应该和极化的样品类似，在 T_C 之后迅速下降，但事实是，在 T_C 到 $T_C + \sim 30^\circ\text{C}$ 温度区间内，出现了 SH 信号的回升，这证明除了位移机制，必有其他机制出现，而有序-无序相变便可以很好地解释这一点，无序化带来畴和畴壁的增多，进而导致 SH 信号强度的增强。在 125°C 到 200°C 温区内，未极化样品 SHG 强度随温度先增加后减小的过程，我们认为是位移机制和有序-无序机

制的竞争结果，即在相变时，两种机制同时存在，在 T_C 到 $T_C + \sim 30^\circ\text{C}$ 内，有序-无序机制占主导，之后位移机制占主导。

3.3 表面畴结构增加的验证

对于两种 BTO 变温前后表面 SHG 信号均有所增大的情况，可能由于退火操作使表面畴壁增多所致。为了验证变温前后表面畴结构的变化情况，我们首先对 (001) 方向极化的 BTO 单晶样品进行了 PFM 实验，在室温下测极化样品表面面外方向的畴结构，见图 3.7(a)，可以看出在 $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ 内，极化 BTO 样品几乎是单畴的；将样品退火，测同样在室温下、相同范围内的表面畴，见图 3.7(b)，发现退火前的单畴结构破碎，在面外方向出现极化方向相反的畴结构。

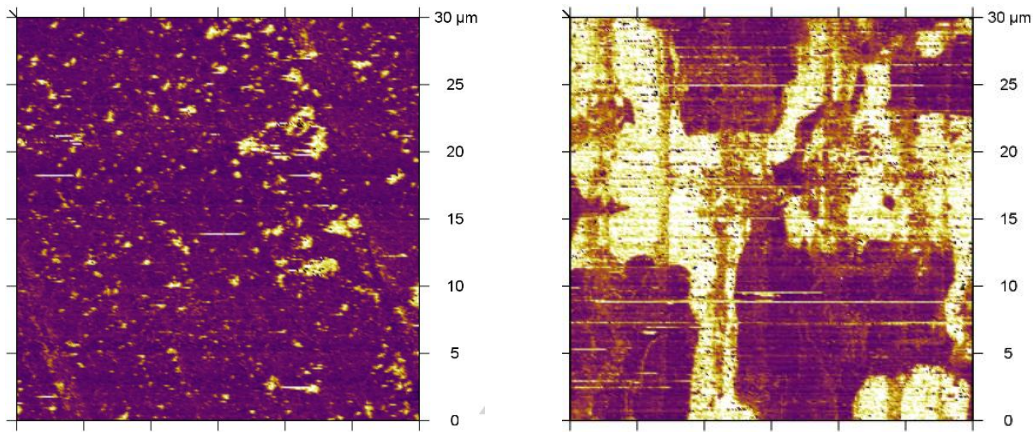


图 3.7 退火 (a) 前 (b) 后，(001) 方向极化 BTO 样品的表面面外方向畴结构。

Fig. 3.7 Out-of-plane PFM phase images of the polarized BTO crystal (a) before and (b) after annealing.

实验结果与我们的推测相符合，但该实验中退火前后的区域是随机选取的。虽说对于被极化的、单畴的 BTO 单晶来说，表面各处的畴结构将会和图 3.7(a) 类似，但无论如何，该实验还能再原位测试方面有所改进。

因此，之后我们在两种 BTO 单晶样品上标记了 $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ 的区域，再次用 PFM 验证了变温过程前后它们各自表面畴结构的变化，结果如图 3.8 所示。

从图中可以看出，退火使极化样品的均一单畴结构破碎掉，形成杂乱的小畴，而未极化样品在退火前后，畴数量也有所增加。所以确实可能是由于表面

畴畴壁的增多导致二次谐波信号的增强，也说明了从有序态到无序态造成的 SH 信号的增幅大于从无序态到一种更加无序态引起的 SH 信号的增幅。

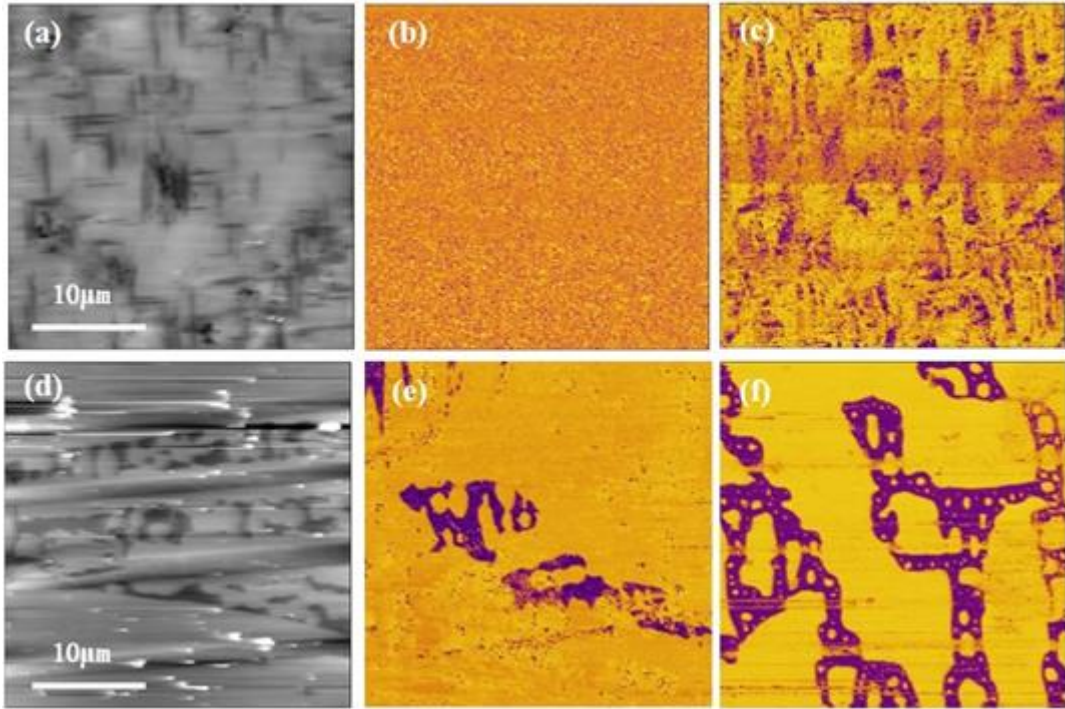


图 3.8 (001) 向极化 BTO 的 (a) AFM 图、(b) 变温前室温下的面外 PFM 图和 (c) 变温后室温下的面外 PFM 图；(100) 向未极化 BTO 的 (d) AFM 图、(e) 变温前室温下的面外 PFM 图和 (f) 变温后室温下的面外 PFM 图。

Fig. 3.8 (a) AFM image of the area on the surface of (001)-polarized BTO. (b) and (c) show the single domain and multi-domain structure of the same area shown in (a) before and after annealing. (d) AFM image of the area on the surface of (100)-non-polarized BTO. (e) and (f) show the domain structure of the same area shown in (d) before and after annealing.

3.4 二次谐波研究 BaTiO₃ 纳米颗粒的铁电性

3.4.1 BaTiO₃ 纳米颗粒的尺寸效应

纳米材料的铁电性也是近些年来研究的热点，因为如果材料能在纳米尺度时依旧保留铁电性，人们便有可能实现高密度铁电存储^[11]，但由于尺寸效应，当颗粒非常小时，材料的铁电性无法维持。

所谓尺寸效应,指的是随着材料粒径的不断减小,材料所体现出的微观结构及性能与材料块材的结构和性能明显不同的现象。比如,对于 BTO 来说,第一性原理计算其能维持铁电的最小尺寸为直径 2.4 nm,但由于材料制备条件越来越难,因此还未被完全证明。

对材料尺寸效应研究的核心主要探索在不同晶粒尺寸下,其晶格结构、铁电性能、结构相变机制以及介电、压电、光学特性的变化及其原理。其中, BTO 作为典型的铁电材料,其尺寸效应的研究在国内外一直持续,所取得的研究成果不断推进人们对纳米尺度铁电晶体材料的认识^[121-123]。对材料尺寸效应的研究对于探索铁电性的起源、微观极化机制、减小器件尺寸等方面具有重要的理论和实际意义。铁电材料尺寸效应的原因,目前比较被广泛认可的有以下几种:表面效应、退极化效应、内应力的影响、长程相互作用消失和结构缺陷。

现有的研究表明,随着尺寸减小,纳米 BTO 颗粒在室温下便会发生由单相到多相共存的转变,造成了在其铁电相变温度弥散而无法探测样品的具体的铁电居里温度峰,因此有研究者认为 BTO 随粒径减小而逐渐失去铁电性,但也有研究者认为铁电性依然存在,只不过是铁电居里温度升高。

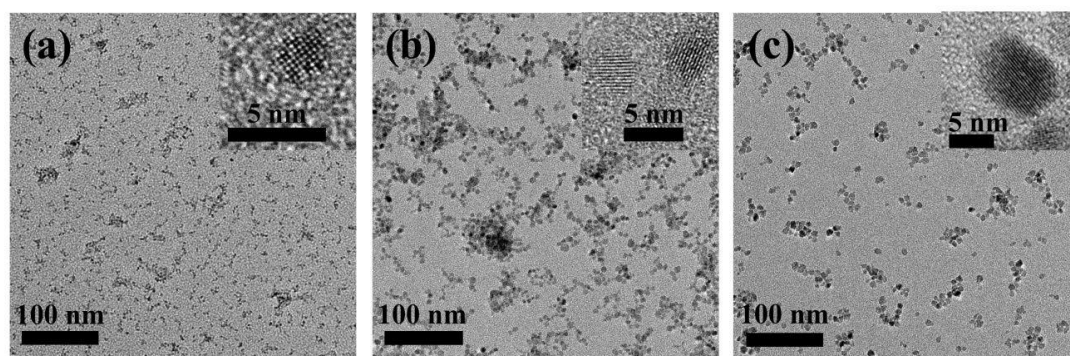


图 3.9 平均粒径为 (a) 2.8 nm、(b) 4.5 nm 和 (c) 8.1 nm BTO 纳米颗粒的 TEM 图。^[11]

Fig. 3.9 TEM images of the BTO nanoparticles at the average particle size of (a) 2.8 nm, (b) 4.5 nm and (c) 8.1 nm. ^[11]

之前有研究者根据实验得出结论: 粒径尺寸达到 5 nm 便会使 BTO 失去铁电性, 我们则利用 SHG 技术探测了平均粒径约 8.1 nm、4.5 nm 和 2.8 nm 的纳米晶 BTO 颗粒后, 发现平均粒径为 4.5 nm 的 BTO 依然能产生 SH 信号, 证明了铁电性的存在, 将 BTO 纳米晶铁电性的临界尺寸进一步缩小, 使其更接近理论计

算值。本节工作与清华大学的李龙土教授和郝亚楠博士合作，样品来自于清华大学，相关文章暂未发表。

纳米晶 BTO 样品采用快速溶胶法制备，经过沉淀、清洗和烘干，粉体再被压制成型，样品的 TEM (Transmission Electron Microscope, 透射电镜) 结果如图 3.6 所示^[11]，从图中可以看出，这些纳米晶粒分布均匀，三种样品的平均粒径分别为 2.8 ± 1.0 nm、 4.5 ± 1.5 nm 和 8.1 ± 3.0 nm。

3.4.2 二次谐波实验结果

实验采用的反射式变温 SHG 光路，与图 3.4 一致。由于晶片对光的散射严重，所以样品用匀胶机铺在镀铂硅片上形成薄膜进行测试，因此需要排除系统以及镀铂硅片的影响。我们首先对镀铂硅片进行了变温 SHG 测试，结果如图 3.10 所示，可以看出，镀铂的硅片几乎没有 SH 信号，虽说系统噪声随温度增大，但在最高温时 (400 °C) 依然小于 50 光子数，可以忽略不计。

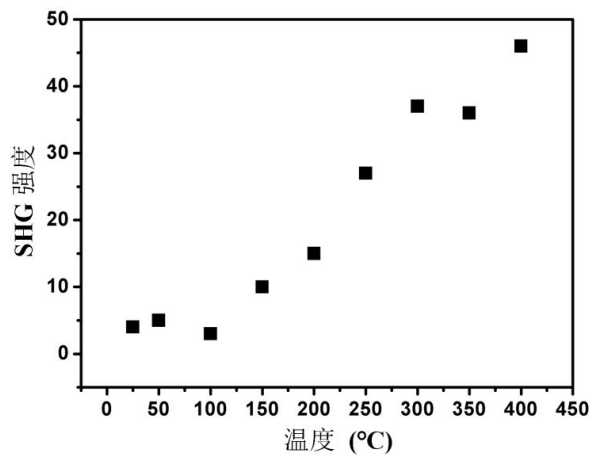


图 3.10 镀铂硅片随温度变化的 SHG 强度图。^[11]

Fig. 3.10 Temperature dependent SHG intensity of the platinum coated silicon. ^[11]

图 3.11 给出了 4.5 nm BTO 纳米颗粒薄膜的反射 SHG 强度随入射基频光功率的变化，从拟合结果可以清楚看出，两者成平方关系，其他两种样品是结果也同样满足平方关系（未画出），说明探测到的确实是 BTO 的二次谐波信号，证明该样品是中心对称性破缺。我们选用入射光功率 $P = 140$ mW 对三种样品进行变温测试，结果如图 3.11(b-d)所示。对于 8.1nm 样品，拉曼和同步辐射的实验结果证明其在室温下同时存在正交、四方和立方三种相^[11]，随温度升高，SHG 强

度呈非线性下降,这种下降应该是由于样品内四方相向立方相或正交相向四方相转变所致,在 250 °C~300 °C 温区内出现了 SHG 强度的大幅下降,因此这可能是该尺寸样品的一个明显相变过程,同之前 8 nm BTO 陶瓷实验的结论相吻合^[124],继续升温至 400 °C 时,样品的 SHG 强度与背底信号接近,说明此时样品才几乎没有铁电性;当平均粒径减至 4.5 nm,变化趋势明显不同,见图 3.8c,随温度升高,其 SHG 强度先增大,在 110 C 左右达到峰值,后逐渐减小,但在 400°C 时依然保持了较高的强度,证明其转变温区非常宽,相变过程更加弥散。

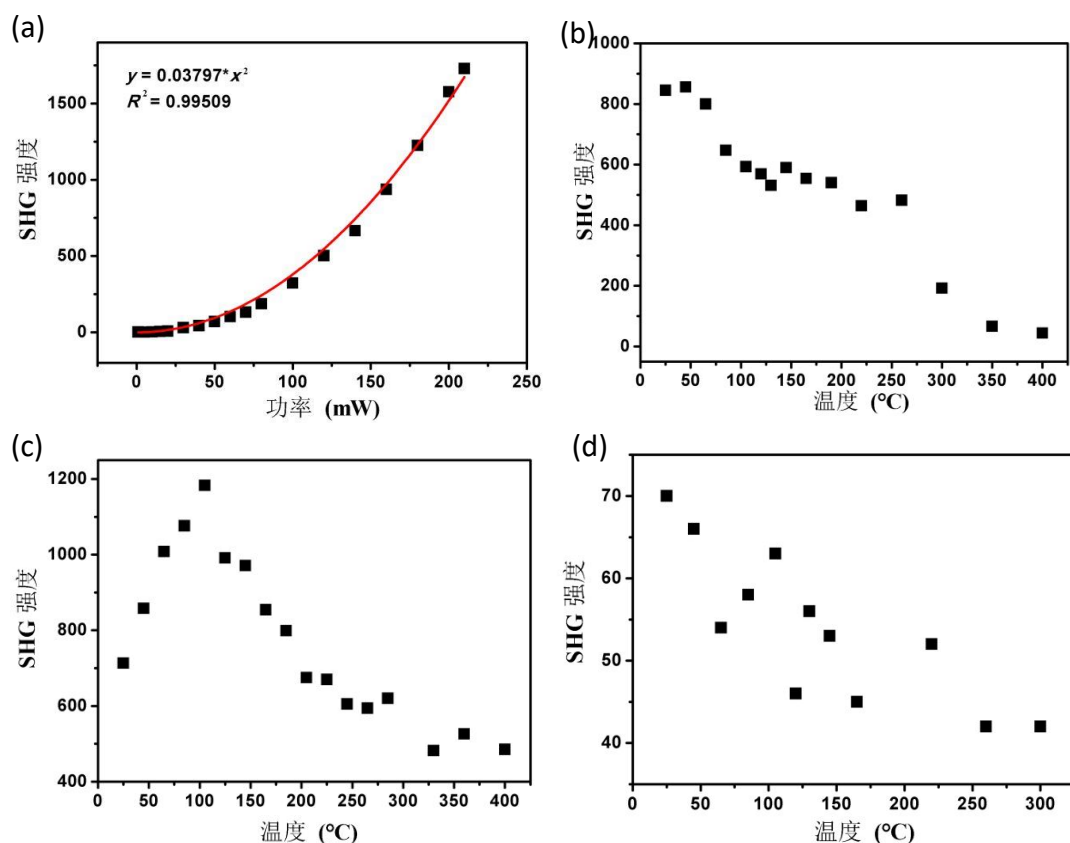


图 3.11 (a) 平均粒径 4.5 nm 的 BTO 纳米颗粒的反射 SHG 强度随入射光功率的变化关系; (b) 平均粒径 8.1 nm、(c) 平均粒径 4.5 nm 和 (d) 平均粒径 2.8 nm 的 BTO 纳米颗粒 SHG 强度随温度变化图。^[11]

Fig. 3.11 (a) SHG intensity as a function of the power of incident light for the sample with average size of 4.5 nm. Temperature dependent SHG intensities of the BTO nanoparticles with average size of (b) 8.1 nm, (c) 4.5 nm and (d) 2.8 nm. ^[11]

当粒径尺寸进一步减小时,如图 3.11(d)所示,BTO 颗粒的 SHG 强度大大减弱,比前两者低了一个数量级,这可能是因为薄膜表面粗糙度高而造成散射严重,也可能是颗粒结晶性差导致,但依然能看出随温度升高而减小的趋势,证明该样

品在室温下依然具有中心对称性。相比图 3.5 中 T_C 附近的 SHG 变化, BTO 纳米颗粒的更为平缓, 这也证明了 BTO 纳米颗粒的具有弥散相变的特点。

BTO 纳米颗粒的 SHG 实验部分, 证明了在平均粒径为 8.1 nm、4.5 nm 和 2.8 nm 时, BTO 均具有非中心对称性, 而且随着粒径的不断减小, 相变变得更加弥散, 对于 2.8 nm 的颗粒, 已经无法区分其结构开始变化的初始温度值。

3.5 本章小结

本章主要介绍了用 SHG 技术探测 BTO 材料结构相变的研究成果, 包括 BTO 单晶和 BTO 纳米颗粒。

虽然已有研究者用 SHG 技术展现 BTO 的铁电相变, 也有研究者探索了 BTO 铁电相变时的机制共存问题, 但我们是第一次用 SHG 实验观察到了这种位移机制和有序-无序机制共存并竞争的现象。我们发现, 具有不同初始状态的 (001) 向极化 BTO 和 (100) 向不极化 BTO, 两者的 SHG 强度在相变时变化规律不同; 之后我们根据二次谐波理论和 SHG 各向异性图实验结果, 解释了这种不同——主导机制不同, 位移机制占主导时 SH 信号减小, 有序-无序机制占主导时会带来畴和畴壁的增加, 进而引起 SH 信号增加, 所以 (001) 向极化 BTO 相变过程中主要是位移机制起作用, 而 (100) 未极化 BTO 在 $T_C \sim T_C + 30^\circ\text{C}$ 温区内则是两种机制此消彼长的结果; 退火前后两种 BTO 晶体面外方向原位 PFM 实验进一步证明了表面畴和畴壁的增加。

对 10 nm 以内的 BTO 纳米颗粒的 SHG 结果表明, 平均粒径小至 2.8 nm 的 BTO 纳米颗粒还具有铁电性; 随着温度升高, 8.1 nm、4.5 nm 和 2.8 nm 的颗粒薄膜产生的 SH 信号都有明显下降, 都观察到了弥散相变特点, 这些结果对未来铁电存储器件的进一步小型化奠定了实验基础。

第 4 章 二次谐波图样与极化方向关系的研究

SHG 技术是证明材料铁电性质的有效工具，然而，SHG 探测得到的各向异性图样与铁电畴极化取向之间的关系尚未被系统研究，这制约了 SHG 技术的使用范围。为了明确两者之间的关联，我们通过二次谐波产生和压电响应力显微镜技术系统地研究了典型钙钛矿型氧化物铁电材料——钛酸钡 (BaTiO_3) 晶体中的这种相关性。

4.1 研究背景

钙钛矿氧化物铁电材料作为可见光吸收和光伏器件中的候选材料^[125]，引起了研究者极大的兴趣，而无损地探测这些铁电材料的铁电性质是至关重要的，因为只有无损探测才能保证样品的完整性，以便于进一步对样品进行电学和光学测试。但迄今为止还没有这样完全无损的技术，比如最常用的铁电测试仪和 PFM 等测试手段，不可避免地会接触样品，甚至会完全改变样品的极化特性。最具潜力的方法就是光学二次谐波产生技术^[7, 54, 55]，它利用的是光与物质相互作用，因此可以不接触样品，而且可以应用于磁场、电场、变温环境以及压力等各种条件^[55, 119, 126]。

在 SHG 技术中，探测样品的对称性最常用的方法是研究其二次谐波信号的偏振各向异性图样，也称为 SHG 极化图。我们组和国内外其他研究组之前的工作，主要是通过这些图样变化去研究样品的晶体结构变化，或者通过绘制材料的 SHG 各向异性映射图 (SHG Mapping) 来确定样品的畴结构和对称性^[54, 55, 127]。比如 Venkatraman Gopalan 课题组的一系列工作都是用 SHG 证明不同种类的钙钛矿铁电材料的非线性特性^[7, 59, 128, 129]，横田洋三 (H. Yokota) 和摩根·特拉辛 (Morgan Trassin) 等人已经证明，对于 CaTiO_3 和 BiFeO_3 样品的不同极化方向，SHG 各向异性图样有所不同。然而，SHG 各向异性图样与铁电畴的极化方向之间具体相关程度尚未有明确结论。

在前文的介绍中，我们知道，钛酸钡是一种典型的铁电材料，在室温下有优异的铁电和压电性能，因其在非易失性存储器件、光开关、高密度电容器和电光器件中的潜在应用而一直备受关注^[52, 130]。同时，人们对 BTO 材料的结构、铁电

等性质已有了较为详尽的研究, 因此它也常被当作用来解释某些铁电相关现象的典型材料^[131]。本章工作便从四方相 BTO 钙钛矿单晶着手, 探讨了与极化方向相关的 SHG 各向异性图样。

4.2 二次谐波实验

4.2.1 垂直入射扣除表面二次谐波信号

以取向的 STO 衬底为例, 其表面对称性属于 $4mm$, 对应的二阶非线性极化率张量为:

$$\vec{\chi}_{4mm}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

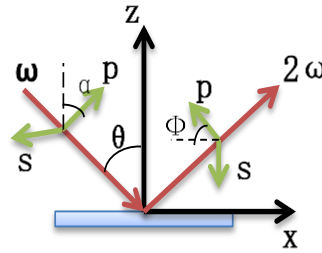


图 4.1 实验室坐标系。 θ 表示入射角, α 表示入射光偏振与 p 偏振光的夹角, Φ 表示出射光偏振与 p 偏振光的夹角。

Fig. 4.1 Laboratory coordinate. θ , the incident angle; α , the angle between polarization of incident light and the p -polarized light; Φ , the angle between polarization of reflected light and the p -polarized light

如果建立如图 4.1 所示实验室坐标系, 则入射基频光和反射倍频光的电场方向可表示为:

$$\vec{e}_{(\omega)} = (\cos \alpha \cos \theta, -\sin \alpha, \cos \alpha \sin \theta),$$

$$\vec{e}_{(2\omega)} = (-\cos \phi \cos \theta, -\sin \phi, \cos \phi \sin \theta),$$

分别乘以该频率下的传输菲涅尔系数, 得到晶体中基频光和倍频光的电场方向 $\vec{e}'_{(\omega)}$ 和 $\vec{e}'_{(2\omega)}$:

$$\vec{e}'_{(\omega)} = (L_1^\omega \cos \alpha \cos \theta, -L_2^\omega \sin \alpha, L_3^\omega \cos \alpha \sin \theta),$$

$$\vec{e}'_{(2\omega)} = (-L_1^{2\omega} \cos \phi \cos \theta, -L_2^{2\omega} \sin \phi, L_3^{2\omega} \cos \phi \sin \theta),$$

因为是垂直入射，所以 $\theta = 0^\circ$ ，因此

$$\vec{e}'_{(\omega)} \vec{e}'_{(\omega)} = \begin{pmatrix} (L_1^\omega)^2 \cos^2 \alpha \\ (L_2^\omega)^2 \sin^2 \alpha \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -2L_1^\omega L_2^\omega \sin \alpha \cos \alpha \end{pmatrix}$$

$$\vec{e}'_{(2\omega)} = (-L_1^{2\omega} \cos \phi, -L_2^{2\omega} \sin \phi, 0)$$

此时，有效非线性极化率为：

$$\begin{aligned} \chi_{\text{eff}}^{(2)} &= \vec{e}'_{(2\omega)} \cdot \vec{\chi}_s^{(2)} : \vec{e}'_{(\omega)} \vec{e}'_{(\omega)} \\ &= (-L_1^{2\omega} \cos \phi, -L_2^{2\omega} \sin \phi, 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2 E_3 \\ 2E_3 E_1 \\ 2E_1 E_2 \end{pmatrix} \\ &= (-L_1^{2\omega} \cos \phi, -L_2^{2\omega} \sin \phi, 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} (L_1^\omega)^2 \cos^2 \alpha \\ (L_2^\omega)^2 \sin^2 \alpha \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -2L_1^\omega L_2^\omega \sin \alpha \cos \alpha \end{pmatrix} \\ &= (-L_1^{2\omega} \cos \phi, -L_2^{2\omega} \sin \phi, 0) \cdot \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \left[(L_1^\omega)^2 + (L_2^\omega)^2 \right] \cdot \chi_{31} \end{pmatrix} \\ &= 0 \end{aligned}$$

可以发现，此时二阶非线性系数为零，表明对称性为 4mm 的 STO 表面对 SH 信号没有贡献，因此就可以排除表面的影响。另外，由以上分析倒推可得，只要表面的 $\vec{\chi}_s^{(2)}$ 满足 $\vec{\chi}_s^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & \cdots & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{pmatrix}$ （写明 0 的位置必须是 0），就可以采用垂直入射的方式排除表面二次谐波信号。

4.2.2 透射式二次谐波光路设置

在本工作中，我们用的样品是（100）方向切割的 BTO 晶体，大小为 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 。BTO 晶体室温下禁带宽度约为 3.2 eV，这意味着样品对 800 nm 或 400 nm 的光没有吸收，其极化方向主要是面内。我们采用了垂直透射的光路结构，以排除面外极化产生的二次谐波信号，保证探测到的倍频信号均来源于面内极化。光路示意图如图 4.2 所示，光源依旧是在第一章中详细介绍的 Maitai SP 激光器，详细参数见表 1.3，800 nm 激光在到达图 4.2 所示的 1/2 波片前，已被衰减至 3 mW。

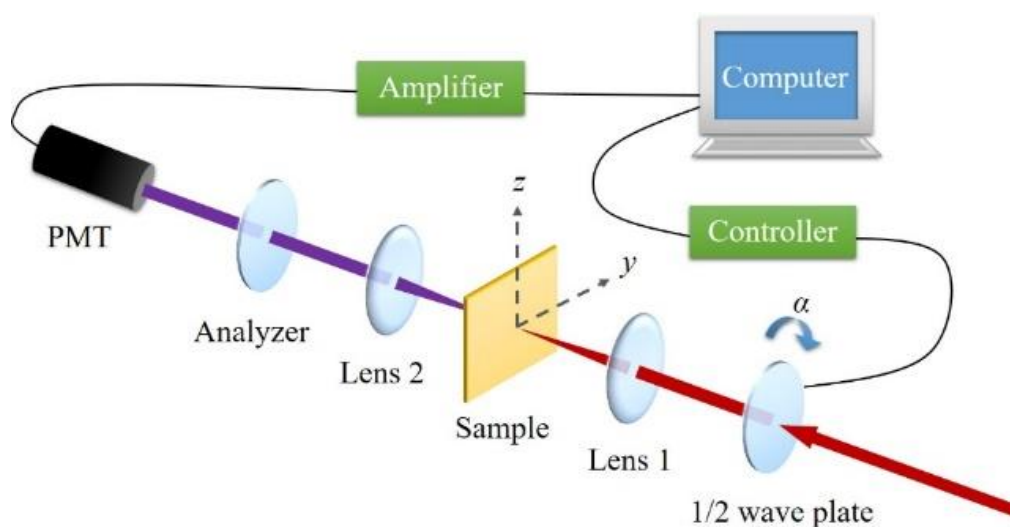


图 4.2 透射式 SHG 光路示意图。 α 表示入射光偏振方向与 y 轴的夹角。

Fig. 4.2 Sketch of transmission SHG system. Here α stands for the angle between the polarization of incident light and y-axis.

同反射式 SHG 光路配置类似，入射偏振光也由装载在步进电机上的 1/2 波片调节，透镜 1 和透镜 2 分别作聚焦和准直之用，图 4.2 所示的坐标系与样品位置无关，激光沿坐标系-x 方向传播。通过固定检偏器分别在不同偏振方向、改变入射光偏振方向，可以得到两种模式下的 SHG 图样：当检偏器与初始入射偏振相垂直时，记为垂直模式（ $\perp$ ），两者相平行时，记为平行模式（ $\parallel$ ）。之后在实验室坐标系下的 zy 平面旋转样品， $15^\circ/\text{次}$ ，每旋转一次样品，便可以得到垂直和平行模式下的两个 SHG 图样。我们是通过转动样品来改变处于光路中的极化的方向，因此必须保证在每次转动样品后，激光聚焦在样品上的位置不变。为了达到这一目的，我们经过调研，引入了国产（北京瑞宏诚科技发展有限公司）长

焦放大镜头组，见图 4.3(a)实物图， $f=30\text{ cm}$ ，并结合 CCD 和二维平移台来实现光斑位置的监测以及微调，图 4.3(b)展示了 CCD 得到的光斑与样品的相对位置。

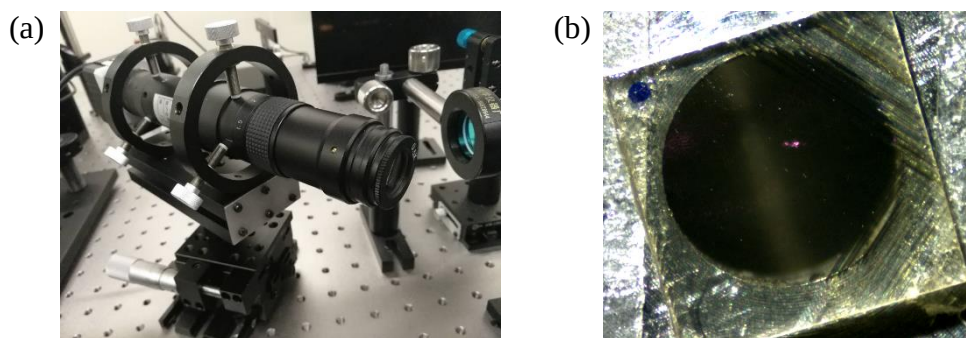
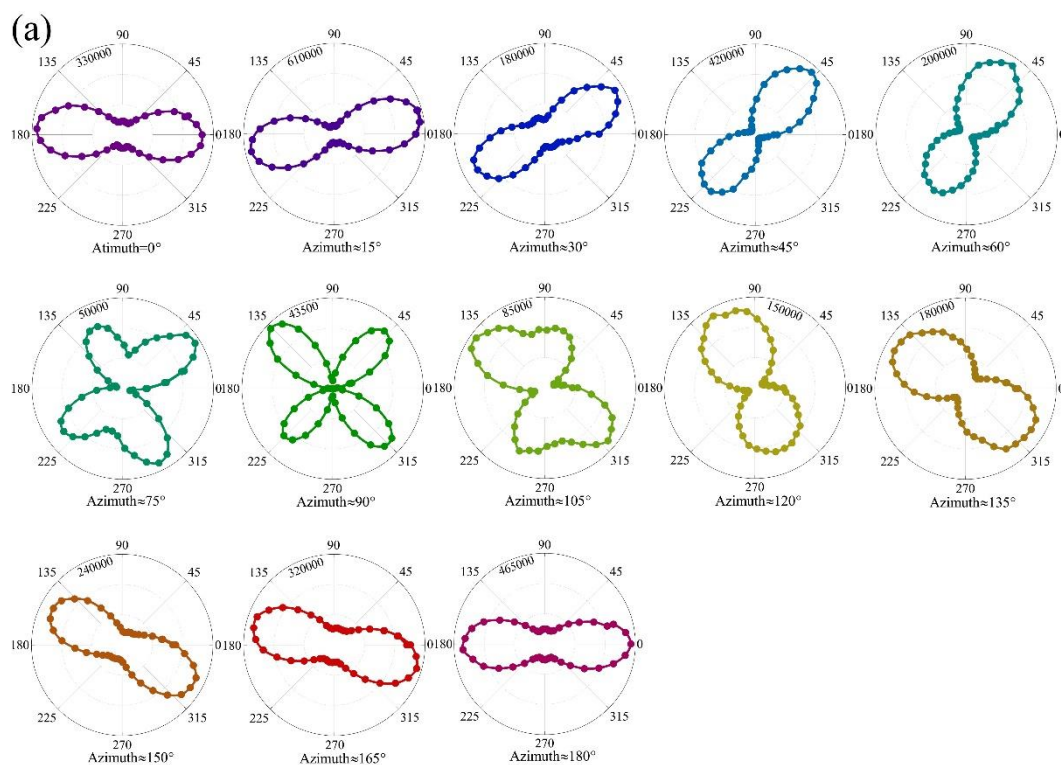


图 4.3 (a) 长焦放大系统实物图。(b) CCD 获得的光斑与样品相对位置照片。

Fig. 4.3 (a) The telephoto in the SHG system and (b) the photo gained by using (a) and CCD.

4.2.3 数据分析与讨论

在 $\perp$ 和 $\parallel$ 两种模式下得到的 SHG 各向异性图样随样品方位角的变化分别见图 4.4(a)和图 4.4(b). 可以看出，随着极化方向的改变，SHG 的图样在逐渐演化，图样的形貌和强度都有一个渐变过程。



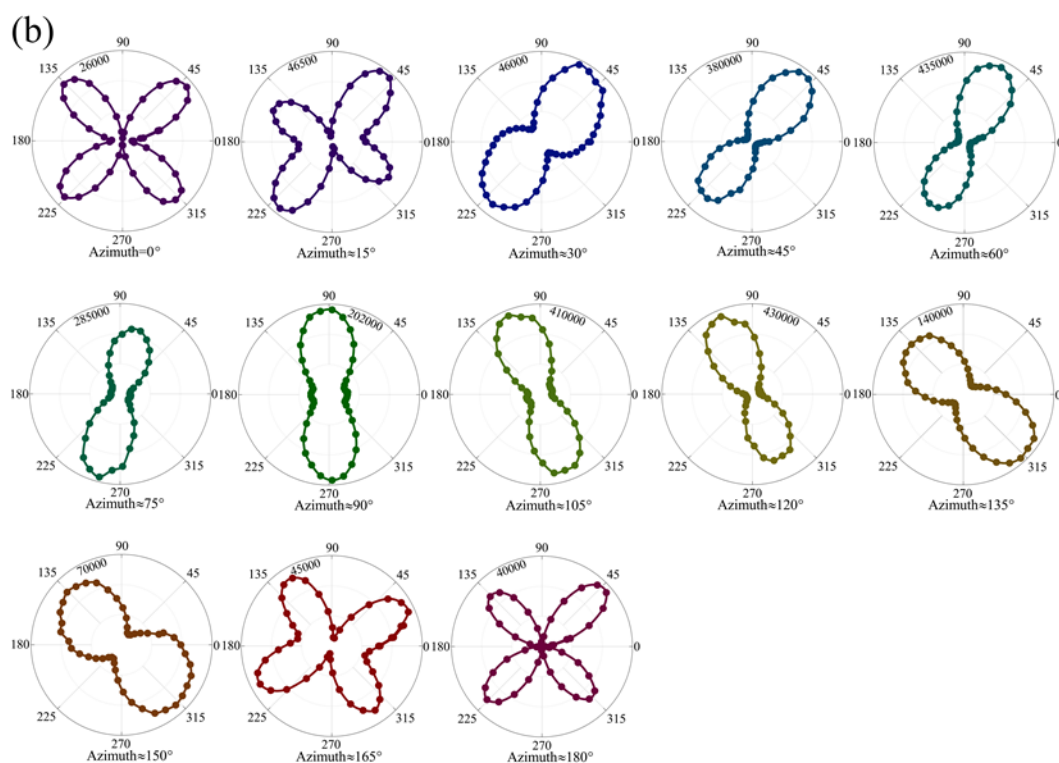


图 4.4 (a) 垂直模式下, 样品不同方位角时的 SHG 图样; (b) 平行模式下, 样品不同方位角时的 SHG 图样。

Fig. 4.4 Azimuth angle dependent SHG anisotropy patterns under (a) perpendicular and (b) parallel configurations. The colored dots are experimental data, linked by lines to show the shape of SHG patterns.

在 $\perp$ 模式下, 当样品从 0° 转到 90° 时, SHG 图样形状从窄长的、具有二重对称性的特点, 逐渐变宽, 随之出现峰的分裂, 最终图样形状具有了四重对称性, 同时伴随着峰值强度的逐渐减弱。具体来看, 在样品方位角为 0° 、 15° 、 30° 时, SHG 图样为窄长形; 当样品方位角为 45° 和 60° 时, 图样形状变宽, 而且峰值强度有所下降; 在样品方位角为 75° 时, 峰形处开始劈裂, 可以明显看到突起出现; 当样品方位角为 90° 时, 原本的两个主峰分别劈裂成两个强度相当的峰, 峰值强度也达到最低——比最初的 SH 强度小一个数量级。当样品继续从 90° 到 180° 转动时, SHG 图样继续随之转动, 两个峰又逐渐合二为一, 同时峰值强度逐渐恢复。在样品方位角为 $180^\circ \sim 360^\circ$ 时的 SHG 图样的变化规律, 和上述 $0^\circ \sim 180^\circ$ 的变化规律一样 (省略未画出)。

而对于平行模式[图 4.4(b)所示], SHG 图样则是从具有四重对称性开始演化, 逐渐变为窄长的二重对称图案(方位角=90°时), 最后在方位角=180°时又恢复成四重对称性。同样地, 对于下一个 180°, SHG 图样也具有同样的演化过程(省略未画出)。与此同时, SHG 的强度涨落也具有周期性变化。

为了进一步直观展现两者关联, 我们取 SHG 图样中长轴对应的角度, 便可以得到图样转角和样品方位角的关系, 如图 4.5 所示。对于有明显两个轴的图样, 取这两个轴对应角度的平均值。图 4.5 中拟合的灰色直线方程是 $y = x$, 可以清楚看出, 直线和实验符合得很好, 说明 SHG 图样和样品方位角呈线性关系。因为是垂直入射, 所以面外方向的对称性破缺对 SHG 的贡献可以忽略不计, 即, 得到的 SHG 信号几乎全部由面内极化产生, 而面内净极化方向随样品转动, 所以也可以说, 在 0°到 180°间, SHG 图样和极化方向是呈线性的、是一一对应的。

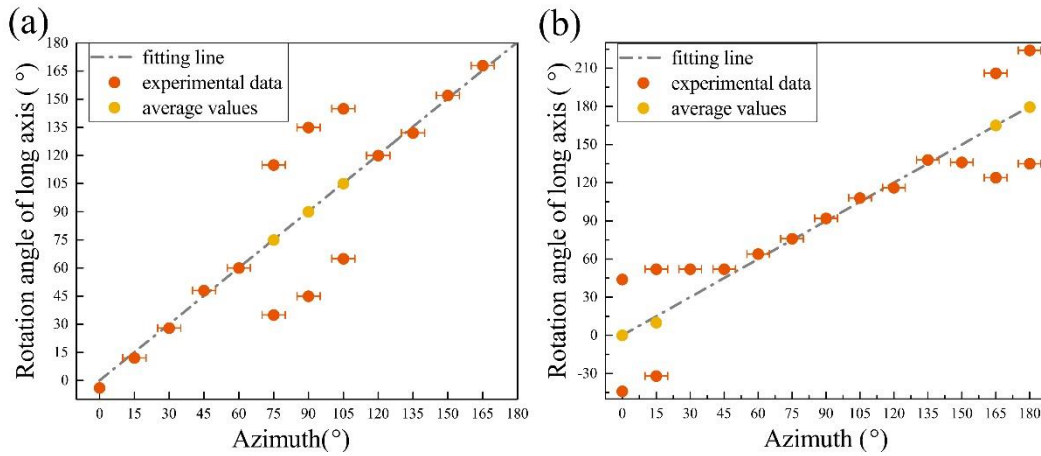


图 4.5 (a) 垂直和 (b) 平行模式下, SHG 图样长轴和方位角的关系。图中误差棒指示的误差主要来源于手动改变样品方位角。

Fig. 4.5 The major axes of SHG patterns as a function of the azimuth angle of sample under (a) perpendicular mode and (b) parallel mode. Error bars should be considered on account of rotating the sample manually.

对于 (100) 方向切割的四方相 BTO 单晶来说 (对称性属于 $4mm$ 点群^[35, 52, 132]), 它的晶体学 z 轴在图 4.2 所示的实验坐标系的 y - z 面中。根据 SHG 模型, 我们从理论上拟合并分析了实验结果。定义 θ 为晶体学 z 轴和实验室坐标系 z 轴的夹角, 注意, 这里的 θ 和前文定义的样品方位角并不相等。

如果晶体的晶体学坐标系与实验室坐标系重合，4mm 点群对应的光学二阶非线性张量的形式为：

$$\tilde{\chi}_{4mm}^{(2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (4.1)$$

当两者之间的存在夹角 θ ，对式（4.1）进行坐标变换，变换到实验室坐标系下的张量形式为：

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{lab}^{(2)} &= \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \chi_{15} & 0 & 0 \\ \chi_{31} \sin \theta & \chi_{31} \sin \theta & \chi_{33} \sin \theta & \chi_{15} \cos \theta & 0 & 0 \\ \chi_{31} \cos \theta & \chi_{31} \cos \theta & \chi_{33} \cos \theta & -\chi_{15} \sin \theta & 0 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (4.2) \end{aligned}$$

将式（4.2）代入 SH 信号强度表达式，可以得到在两种模式下，倍频光子数的表达式为：

$$\begin{cases} S_{\perp} \propto |\vec{e}_{2\omega}' \cdot \tilde{\chi}_{lab}^{(2)} : \vec{e}_{\omega}' \vec{e}_{\omega}'|^2 \\ \quad = \left[L_{yy}^{2\omega} (L_{yy}^{\omega})^2 \chi_{31} \sin \theta \sin^2 \alpha + L_{yy}^{2\omega} (L_{zz}^{\omega})^2 \chi_{33} \sin \theta \cos^2 \alpha + \frac{1}{2} L_{yy}^{2\omega} L_{yy}^{\omega} L_{zz}^{\omega} \chi_{15} \cos \theta \sin 2\alpha \right]^2 \\ S_{\parallel} \propto |\vec{e}_{2\omega}' \cdot \tilde{\chi}_{lab}^{(2)} : \vec{e}_{\omega}' \vec{e}_{\omega}'|^2 \\ \quad = \left[L_{zz}^{2\omega} (L_{yy}^{\omega})^2 \chi_{31} \cos \theta \sin^2 \alpha + L_{zz}^{2\omega} (L_{zz}^{\omega})^2 \chi_{33} \cos \theta \cos^2 \alpha - \frac{1}{2} L_{zz}^{2\omega} L_{yy}^{\omega} L_{zz}^{\omega} \chi_{15} \sin \theta \sin 2\alpha \right]^2 \end{cases} \dots\dots\dots (4.3)$$

上式中， $\vec{e}_{\omega}' = \vec{L}_{\omega} \cdot \vec{e}_{\omega}$ ，表示频率为 Ω 的光电场的单位矢量方向， $\vec{L}$ 是菲涅尔传输因子，具体形式详见第二章， α 表示入射光的偏振方向与实验室坐标系 y 轴的夹角。

从式（4.3）中可以看出，如果要 SHG 图样具有四重对称性，即只有 $\sin 2\alpha$ 项时，对于 $\perp$ 模式， θ 应该等于 0° 或 180° ，对于 $\parallel$ 模式， θ 应该等于 90° 或 270° 。也就是说，当样品的净极化方向和检偏器的偏振方向垂直时，得到的 SHG 图样会具有四重对称性。

进一步地，由公式结合实验结果图 4.4，我们推导出，在初始位置时，BTO 样品的净极化方向应该是沿水平方向，即 y 轴方向，也就是说在实验中，方位角

为 0° 时, $\theta = 90^\circ$ 。注意, 在此过程中, 没有借助任何其他铁电探测仪器, 是从纯的二次谐波实验数据和理论出发进行的推导。

4.2.4 极化方向实验验证

为了验证推测, 我们引入了面内 PFM 探测手段去表征 BTO 样品的铁电极化特性。我们采用灰尘标记法, 探测了光斑位置内 $35 \times 35 \mu\text{m}^2$ 区域内的面内极化, 结果如图 4.6(a)所示。

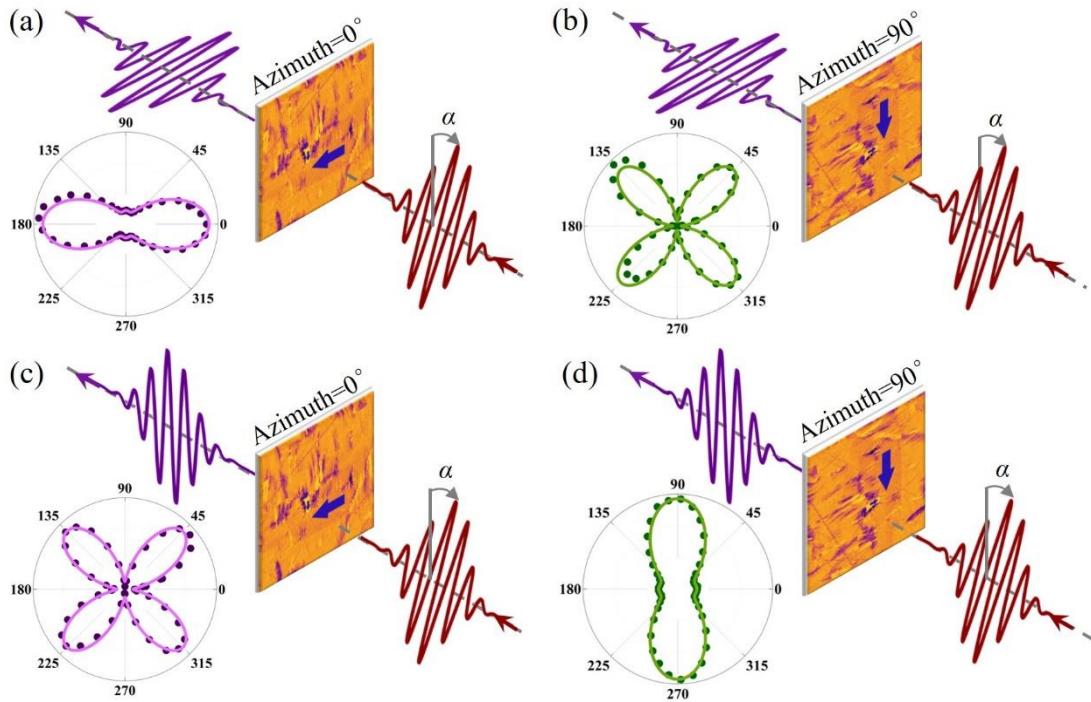


图 4.6 样品面内净极化方向（蓝色箭头所示）、检偏器方向和 SHG 图样之间关系的示意图。对应于： $\perp$ 模式下（a）方位角为 0° 和（b）方位角为 90° ， $\parallel$ 模式下，（c）方位角为 0° 和（d）方位角为 90° ；在四张极坐标图中，实点为实验数据，实线为理论拟合结果。

Fig. 4.6 The relationship between SHG anisotropy patterns and the dominant polarization direction (blue arrow) in perpendicular mode at the azimuth of (a) 0° and 90° , and in parallel mode at the azimuth of (c) 0° and (d) 90° . In the polar plots, the colored dots are experimental data, while the solid lines are simulation results.

可以发现, 在初始位置时, BTO 样品的极化特征确实是极化方向沿 y 轴的铁电畴占主导, 这证明了我们之前的推论。我们对该区域附近、依旧处于光斑内的其他区域也做了面内 PFM 扫描, 结果是一致的——净极化方向沿 SHG 测量时的 y 轴方向。

图 4.6(a-d)直观地展示了在方位角等于 0° 和 90° 时, 两种模式下 SHG 各向异性图样和净极化方向之间的关系。如图 4.6(a)和 4.6(d)所示, 在净极化方向和检偏器方向平行时, 得到的 SHG 图样具有二重对称性, 具有一大一小两对波瓣; 如图 4.6(b)和图 4.6(c)所示, 在净极化方向和检偏器方向垂直时, 得到的 SHG 图样具有四重对称性。这一结论和我们在第二章得到的、关于极化方向与 SHG 图样特征的结论是一致的。图 4.6 中的实线分别是用将对应的方位角代入式 (4.3) 得到的理论公式的拟合, 可以看出理论结果和实验数据符合得很好。我们也要注意, SHG 图样的最小值没有到零, 这可能是因为光斑内其他极化方向的畴产生的 SH 信号所致。

4.3 二次谐波理论计算

我们也注意到, 在光斑照射区域内, 存在多畴结构, 它们的极化方向和净极化方向不一致, 但也会贡献 SH 信号, 这可能就是在一些非特殊角度 (比如方位角 $=105^\circ$ 、 75°), 式 (4.3) 不能完美地拟合实验结果的原因。如果假设 SHG 产生自光斑照射区域内的两个极化畴区, 需要考虑最终测得的 SHG 信号是两畴区极化的矢量叠加还是强度叠加, 因为干涉尺度一般为波长量级, 即百纳米级别,

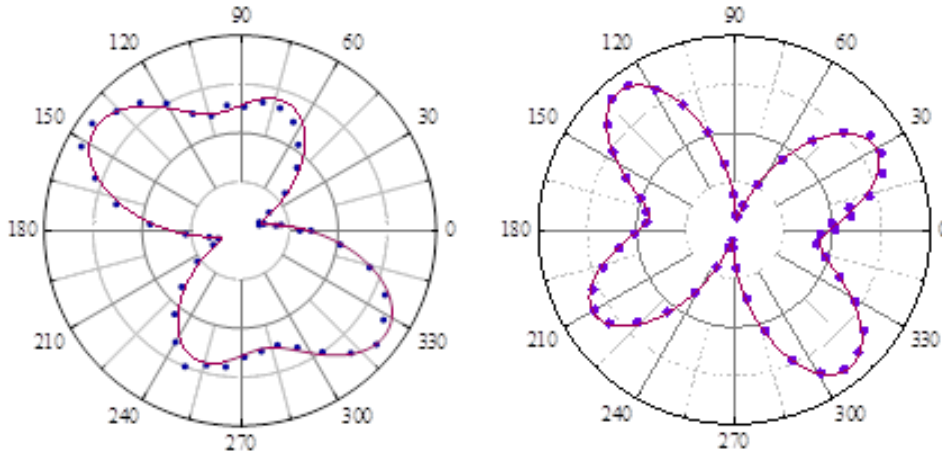


图 4.7 用两个极化畴区得到的公式拟合对两个处于非特殊方位角时得到的 SHG 偏振各向异性图样的拟合结果。

Fig. 4.7 The theoretical fitting results for the SHG patterns measured in nonspecific azimuths, under the assumption of having two polarization domains in the light spot.

对于几微米的畴，可以认为是强度叠加，即 $I_{(2\omega)} \propto n_1 \vec{P}_1^{(2)} + n_2 \vec{P}_2^{(2)} + \dots + n_i \vec{P}_i^{(2)}$ ($n_1 + n_2 + \dots + n_i = 1$)，每个 P 都能用带方位角的二阶非线性极化张量计算，假设有两个畴时，用该公式拟合透射实验，结果如图 4.7 所示。：

对于其他角度，也都拟合得很好。但这些拟合都是互相独立的，参数选取并没有连续性和继承性，最好能够把一系列图样作为整体对象去分析和拟合，因此我们采用了 python 软件的多维拟合。

拟合用到的公式与前文提到的有所差别，为：

$$I_{(2\omega)} \propto (1-n)\alpha \vec{P}_1^{(2)} + n\beta \vec{P}_2^{(2)} \dots \dots \dots (4.4)$$

其中 α 和 β 的引入主要考虑了两电畴极化方向的夹角可以体现在这两个参数中， $\vec{P}_1$ 、 $\vec{P}_2$ 是带方位角的二阶非线性极化表达式。

为了更细致地拟合，我们以 10° 的间隔对另一块 BTO 单晶样品做了透射 SHG 实验。

图 4.8(a)和图 4.9(a)分别是在垂直、平行模式下、 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内得到的 BTO 晶体的 SHG 偏振各向异性图随样品方位角变化的结果，径向坐标真实反映 SHG 的相对强度，为了直观地展示各向异性图样的形状，实验数据已用线段连起。整体看来，随样品方位角变化，SHG 最大值也是在逐渐变化，两者有很好的相关关系。对于这种相关关系浮动的一些情况（比如在垂直模式下，方位角为 60° 的 SHG 最大值大于在 70° 的 SHG 最大值），我们认为这是由于转动过程中光斑位置的略微移动。

为了清楚展现 SHG 各向异性图样形状的演化，我们将图 4.8(a)和图 4.9(a)中的每条曲线在任意径向坐标下画出，见图 4.8(b)和图 4.9(b)。

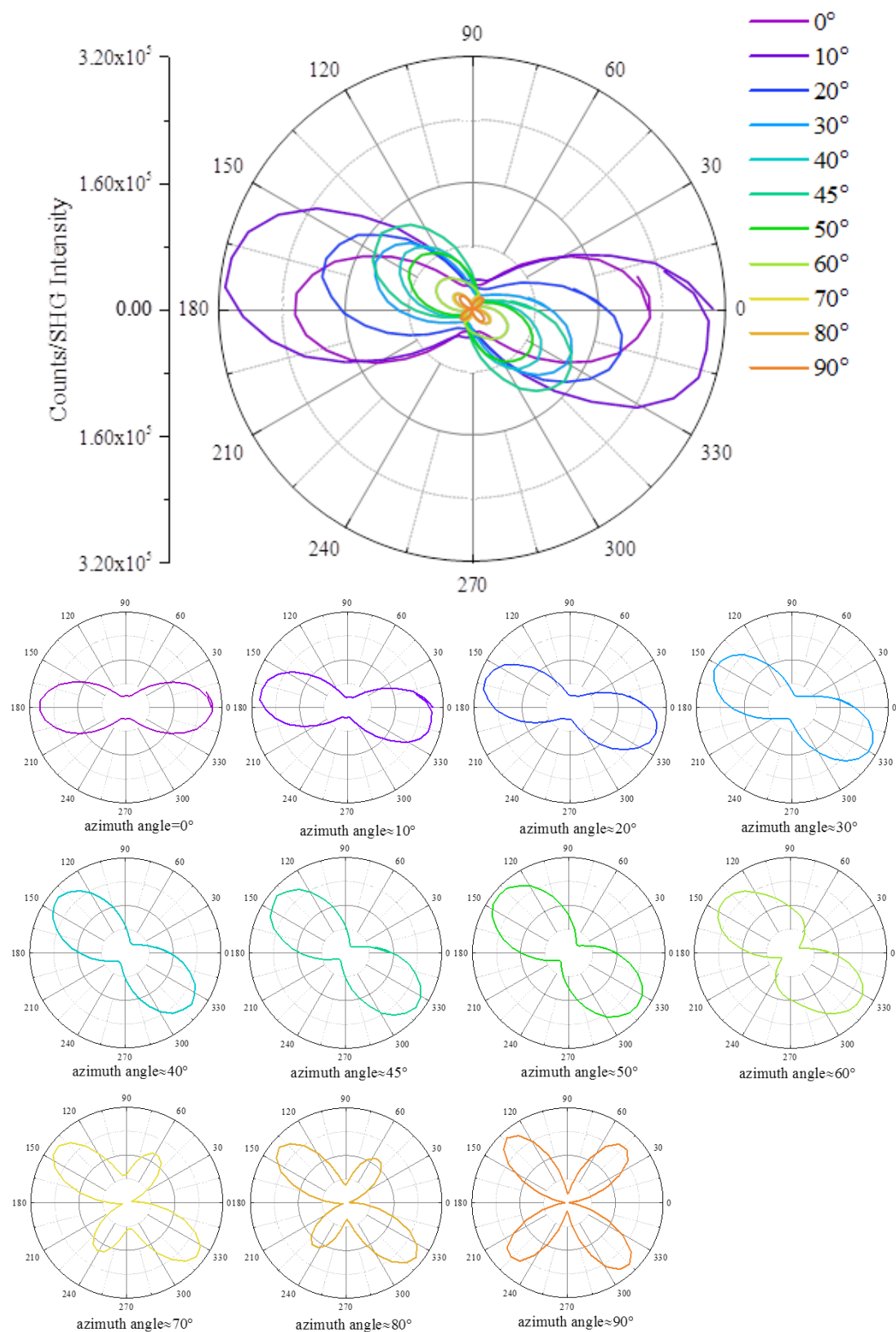


图 4.8 垂直模式时，在 (a) 同一径向坐标和 (b) 任意径向坐标下，随 BTO 晶体方位角在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内变化的 SHG 偏振各向异性图。

Fig. 4.8 Azimuth angle dependent SHG anisotropy patterns under perpendicular configuration for BTO crystal rotating from 0° to 90° in (a) one radial axis and in (b) arbitrary unit axes.

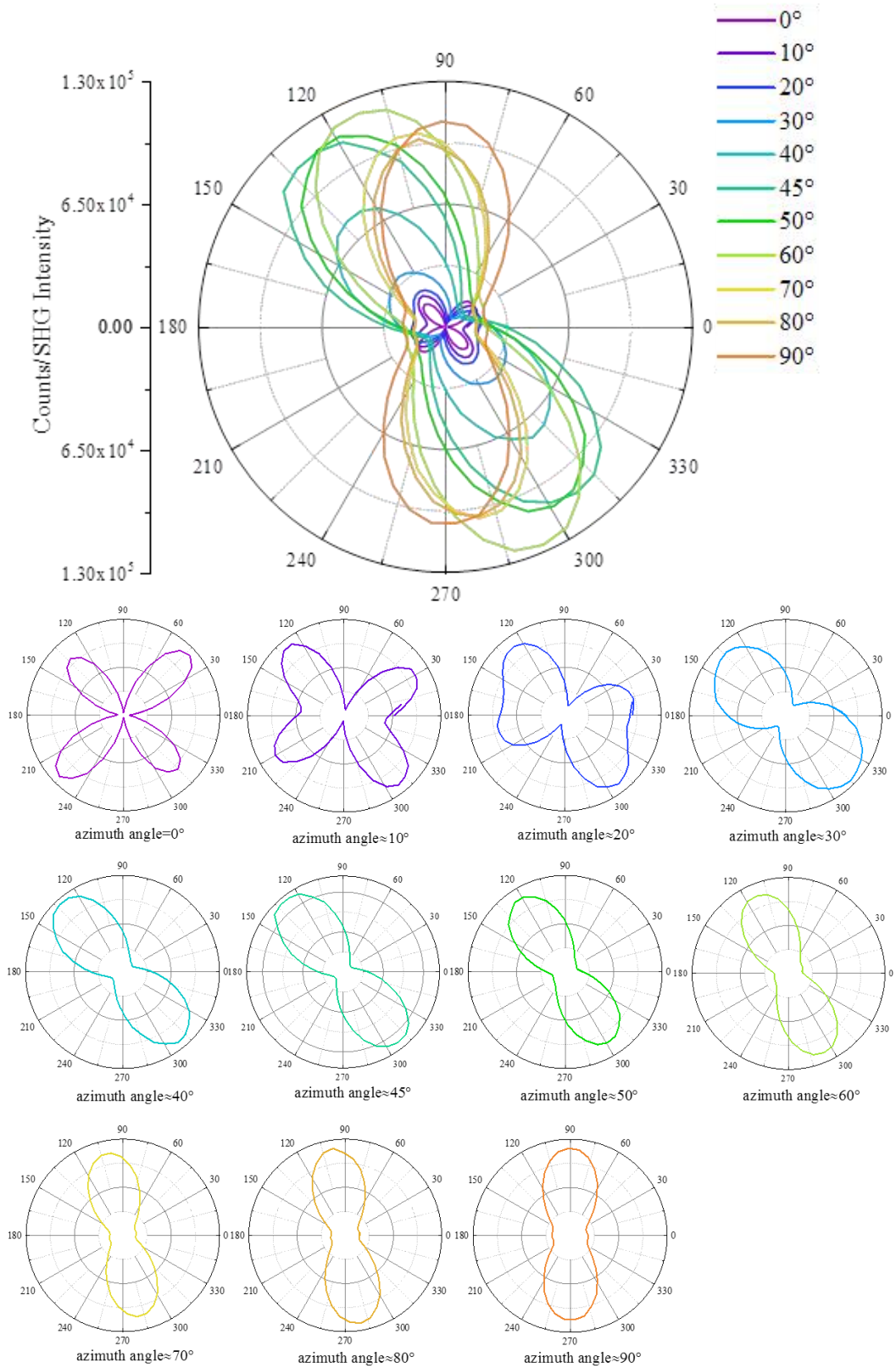


图 4.9 平行模式时，在 (a) 同一径向坐标和 (b) 任意径向坐标下，随 BTO 晶体方位角在 $0^\circ \sim 90^\circ$ 范围内变化的 SHG 偏振各向异性图。

Fig. 4.9 Azimuth angle dependent SHG anisotropy patterns under parallel configuration for BTO crystal rotating from 0° to 90° in (a) one radial axe and in (b) arbitrary unit axes.

下面根据式 (4.4) 对以上实验结果进行多维拟合。在取 $n = 0.2$ 时 (因为 α 和 β 的存在, 所以 n 的取值影响并不大), 数次赋初值后, 拟合最好的一组结果如下, 图 4.10 和图 4.11 分别是对垂直模式和平行模式下得到 SHG 偏振各向异性图的拟合结果。

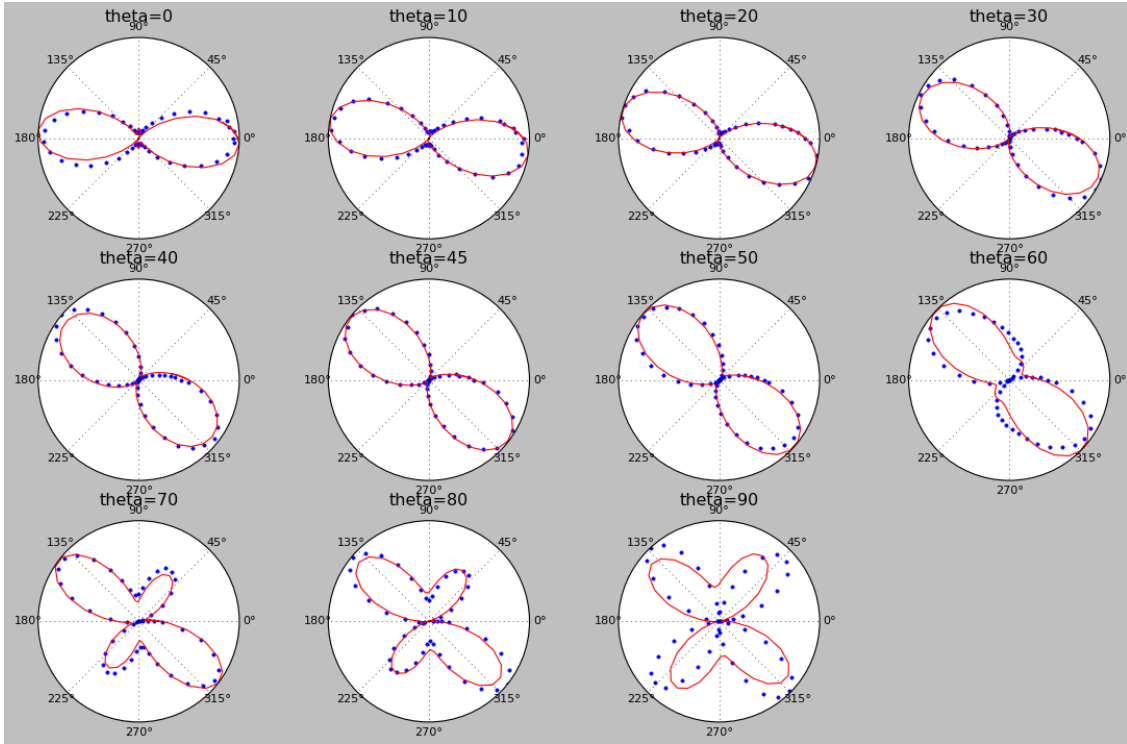


图 4.10 用双极化畴区得到的理论公式对垂直模式下得到的随样品方位角变化的 SHG 各向异性图的多维拟合结果。

Fig. 4.10 Theoretical fitting result of azimuth dependent SHG anisotropy patterns in the perpendicular mode under the assumption of double domains.

理论拟合与实验结果的一致性差强人意, 拟合图案的形状与实验的形状大致相符, 说明拟合数值已收敛, 初值选取合适, 那么造成误差的原因可能有以下几个方面:

1. 模型 (函数) 选取待优化。因为我们只选取了两个极化方向不同的畴区, 实际情况会有更多的极化方向, 同时, 对于某一个极化方向, 也可能有多个畴区, 因此净极化方向应该为:

$$\vec{P}_{Net}^{(2)} = \vec{P}_i^{(2)} + \vec{P}_j^{(2)} + \vec{P}_k^{(2)} = \vec{i} \sum_m P_{mi}^{(2)} + \vec{j} \sum_n P_{nj}^{(2)} + \vec{k} \sum_q P_{qk}^{(2)} \dots\dots\dots (4.5)$$

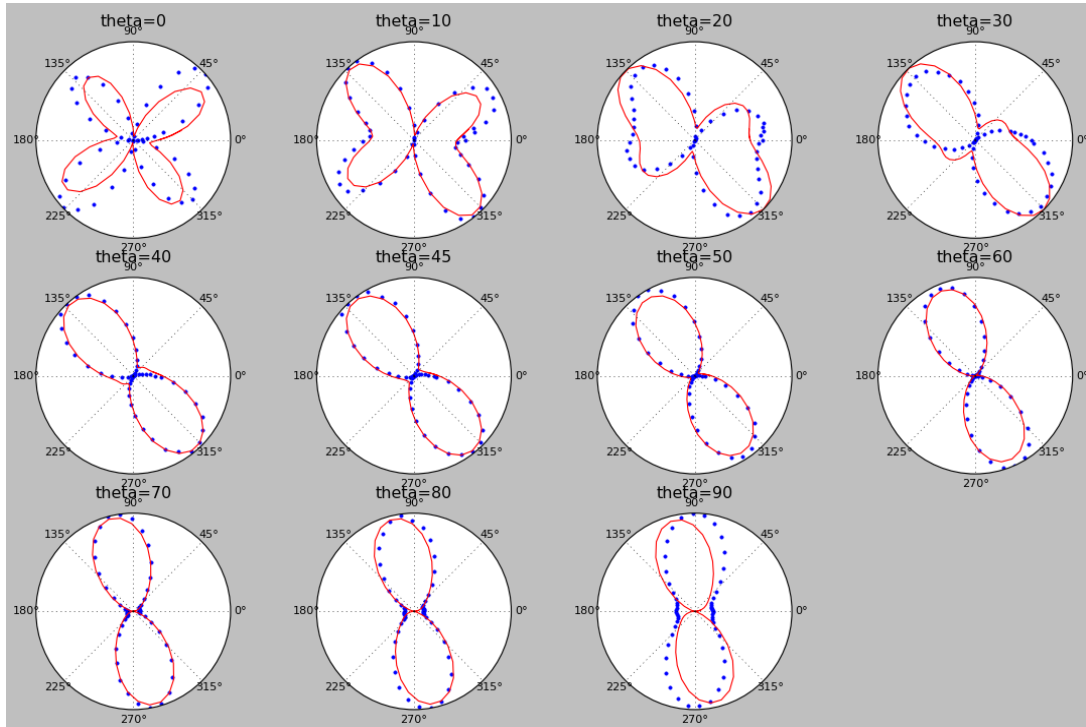


图4.11 用双极化畴区得到的理论公式对平行模式下得到的随样品方位角变化的SHG各向异性图的多维拟合结果。

Fig. 4.11 Theoretical fitting result of azimuth dependent SHG anisotropy patterns in the parallel mode under the assumption of double domains.

其中，每个畴的极化可以用各自的带方位角二阶极化率张量元计算。如果光斑区域内畴在较少，理论拟合计算的可能性将大大增加，但实际情况可能有很多畴，此时不论是单独计算每个畴再相加还是把它们作为整体只用一个对称性都可能会引起误差；

2.样品角度 θ 的误差引起。针对这一点，我们在 $\pm 5^\circ$ 内改变 θ 值，并未见明显改善；

3.样品转动时光斑有移动带来的误差。

4.4 本章小结

偏振相关各向异性图样的演变过程证明，二次谐波各向异性图案的旋转角与 BaTiO_3 晶体极化方向之间存在线性关系。这直接证明二次谐波技术可以在

$0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ 的范围内定性地判断钛酸钡晶体的极化方向，这项工作提供了一个完全非侵入性和更为方便的方法来识别钙钛矿铁电材料的极化方向。

在理论方面，我们从四方相 BTO 的晶体坐标系下二阶非线性张量出发，推出在实验室坐标系下的二阶非线性张量。将其代入光强或光子数计算公式，结合得到的公式和上述实验图样，判断出样品初始位置的极化方向沿水平方向，并对样品做了面内 PFM 测试来进行验证。发现它的极化确实是沿水平方向，如图 4 所示，与理论推导完全符合。这个工作说明 BTO 晶体的极化方向，在 $0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ 度内，可以用二次谐波定性地表达。由于理论上 SHG 强度极化与强度可被推导计算，结合本次研究工作，我们相信，在定量准确探测钙钛矿铁电材料的极化方面，SHG 是一个很有前途的技术手段。

第5章 总结与展望

5.1 内容总结

随着激光器的发展和在各研究领域的普及,二次谐波产生(SHG)技术作为一种探测非中心对称结构的光学手段,以其非接触、灵敏度高、入门系统搭建门槛低、对生物细胞友好而受到越来越多的重视。本论文主要以钙钛矿型氧化物及其薄膜为研究对象,利用远场反射和透射 SHG 系统研究它们的晶体结构演化、铁电特征结构等相关物理性质,取得的主要研究成果如下:

1. 利用激光分子束外延技术,在掺铌钛酸锶衬底上外延生长了一批不同厚度的铁酸铋(BiFeO_3 , BFO)薄膜,用压电力显微镜(PFM)证明了生长的 60 nm 厚 BFO 薄膜的铁电性,并用 X 射线倒易空间扫描图(RSM)证明了 60 nm 薄膜的结构属于类四方相,而生长的 180 nm 厚的 BFO 薄膜的 RSM 图中(013)方向衍射斑发生明显分裂,证明其属于类 R 相;利用远场反射式 SHG 系统,得到这批薄膜的 SHG 偏振各向异性图,通过对偏振各向异性图的分析 and 理论推导,得到其随膜厚演化的规律,发现当厚度小于 60 nm 时, BFO 薄膜的结构属于 4mm 点群;证明了二次谐波 s-out 图样中四重对称性的消失,标志着 BFO 薄膜中 R 相的出现;并推导计算了这批薄膜的二阶非线性极化率张量元 χ_{31}/χ_{15} 、 χ_{31}/χ_{11} 的值。

2. 用远场反射式 SHG 系统辅以变温台,研究了经典铁电钙钛矿型氧化物钛酸钡(BaTiO_3 , BTO)单晶和纳米晶的结构相变特征,首次用 SHG 手段观察到了在 BTO 铁电相变时位移模式和有序-无序模式共存并竞争。实验发现具有不同初始状态的 BTO 铁电相变时的行为不同,根据二次谐波理论和 SHG 各向异性图实验结果,我们解释了这种不同:当位移模式占主导时,SH 信号减小,有序-无序模式占主导时会带来畴和畴壁的增加,进而引起 SH 信号增加;PFM 实验证实了 BTO 表面畴结构在退火后的增加。对 10 nm 以内的 BTO 纳米颗粒的 SHG 结果表明,平均粒径小至 2.8 nm 的 BTO 纳米颗粒依然具有铁电性。

3. 利用远场透射式 SHG 系统,得到了垂直和平行模式下, BTO 偏振各向异性图随样品方位角/极化方向的变化规律,明确了两者的线性关系;从 SHG 理论方面尝试根据偏振各向异性图推导、判断极化方向,并用 PFM 探测 BTO 样品的

表面净极化方向,证明了在 $0^{\circ}\sim 180^{\circ}$ 范围内,BTO 晶体的极化方向可以根据 SHG 偏振各向异性图定性表达。

5.2 创新点及未来展望

本论文创新点总结如下:

1. 发展了 SHG 技术用于研究随厚度变化的 BFO 薄膜结构演化的手段;
2. 首次用 SHG 技术证明了在 BTO 结构相变过程中, 位移模式和有序-无序模式共存; 发现与材料初始状态有关的结构相变特征;
3. 发现平均粒径小至 2.8 nm 的 BTO 纳米颗粒依然能产生二次谐波信号;
4. 明确了 SHG 偏振各向异性图和极化方向直接的线性关系, 证明了 SHG 作为一种无损、非接触的手段实现探测材料极化特征的巨大潜力。

在本论文的研究基础上, 接下来的工作可以从以下几个方面展开:

1. 继续利用现有的 SHG 系统探测不同钙钛矿型氧化物薄膜材料的结构、铁电特征, 比如 BiMnO_3 、 PbTiO_3 等;
2. 扩展现有远场 SHG 光路, 利用 SHG 研究材料随外场改变的结构特性, 比如在光路中引入牛津低温磁场设备, 结合现有设备, 可将温度变化区间扩展至 4 K~800 K, 便可覆盖大部分钙钛矿铁电体的铁电、铁磁相变温度, 进而研究它们的多铁特性;
3. 为了进一步研究钙钛矿型氧化物薄膜界面处的 SHG 特征, 可以发展共聚焦技术, 来考察随外场变化的界面特征等; 继续发挥光谱仪和激光器参量频率转换的特征, 得到 SHG 的光谱信息, 进而研究界面处的电子能带结构等。

参考文献

- [1] Photomultiplier Tube R585[Z].[2018-04-15].
http://www.hamamatsu.com/jp/en/product/category/3100/3001/R585/index.html?_ga=2.228745179.657587739.1523345577-1385550518.1514272559.
- [2] R. Fuierer. AR完整版说明书[M]. CA, 2009.
- [3] Operating Instructions Acton Research Corporation Spectrapro-500i[Z].[2018-03-12].
<http://ridl.cfd.rit.edu/products/manuals/Acton/old/MANUAL/Sp-500i.pdf>.
- [4] 钟维烈. 铁电物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [5] M. Abramowitz and M. W. Davidson. Concepts in Digital Imaging Technology Photomultiplier Tubes[Z]. <http://hamamatsu.magnet.fsu.edu/articles/photomultipliers.html>.
- [6] A. V. Kolobov and J. Tominaga. Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena[M]. London: Springer Science & Business Media, 2012.
- [7] S. A. Denev, T. T. A. Lummen, E. Barnes, *et al.* Probing Ferroelectrics Using Optical Second Harmonic Generation[J]. Journal of the American Ceramic Society, 94 (9): 2699-2727. 2011.
- [8] H. Yokota, H. Usami, R. Haumont, *et al.* Direct Evidence of Polar Nature of Ferroelastic Twin Boundaries in CaTiO_3 Obtained by Second Harmonic Generation Microscope[J]. Physical Review B, 89 (14). 2014.
- [9] P. Ghosez, J. Junquera. First-Principles Modeling of Ferroelectric Oxides Nanostructures. In: W. S. M. Rieth, ed. *Handbook of Theoretical and Computational Nanotechnology*. CA, USA: American Scientific Publisher; 2006.
- [10] F. Zavaliche, S. Y. Yang, T. Zhao, *et al.* Multiferroic BiFeO_3 Films: Domain Structure and Polarization Dynamics[J]. Phase Transitions, 79 (12): 991-1017. 2006.
- [11] 郝亚楠. 纳米晶钛酸钡基材料的制备、性能及应用[D]. 北京: 清华大学, 2016.
- [12] D. Sando, A. Barthelemy, M. Bibes. BiFeO_3 Epitaxial Thin Films and Devices: Past, Present and Future[J]. J Phys Condens Matter, 26 (47): 473201. 2014.
- [13] M. A. Green. Corrigendum to ‘Solar Cell Efficiency Tables (Version 46)’ [Prog. Photovolt: Res. Appl. 2015; 23: 805–812][J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 23

- (9): 1202-1202. 2015.
- [14] C. T. Nelson, B. Winchester, Y. Zhang, *et al.* Spontaneous Vortex Nanodomain Arrays at Ferroelectric Heterointerfaces[J]. *Nano Lett*, 11 (2): 828-834. 2011.
- [15] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*(3)[M]. Academic Press 2008.
- [16] 李淳飞. 非线性光学原理和应用[M]. 上海交通大学出版社, 2015.
- [17] 姚润丰. 激光物理的创立及早期的发展[D]. 首都师范大学, 2001.
- [18] 孙玉玲, 王新, 刘杰等. 非线性光学材料研究现状与应用前景[J]. *化工科技*, (5): 51-54. 2011.
- [19] 徐慧梁, 何振江, 杨冠玲等. 基于matlab的傅里叶光学实验的计算机模拟[J]. *物理*, (04): 298-301. 2004.
- [20] 潘超. 光子晶体在导波光学中的应用[J]. *科技创新导报*, (32): 24. 2010.
- [21] 白雨虹, 杨秀彬, 严寒. 量子光学与量子信息领域中的中国[J]. *光学精密工程*, (5): 684-698. 2007.
- [22] L. Rigamonti. Schiff Base Metal Complexes for Second Order Nonlinear Optics[J]. *Società Chimica Italiana*, (3): 118-112. 2010.
- [23] 肖定全, 王民. 晶体物理学[M]. 四川大学出版社, 1989.
- [24] 游璞, 于国萍. 光学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [25] G. N. Lewis, D. Linpkin, T. T. Matel. Reversible Photochemical Processes in Rigid Media-a Study of the Phosphorescent State[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 63: 3005-3018. 1941.
- [26] 刘来. 特种光纤中的非线性效应及其应用研究[D]. 吉林大学, 2014.
- [27] 李慧军. 相干原子介质中弱光非线性光学效应的研究[D]. 华东师范大学, 2008.
- [28] 苏雪峰, 卓仲畅, 张汉壮. 基于透射型电磁感应光栅提高弱光非线性的研究[J]. *光学学报*, (11): 203-207. 2013.
- [29] 白正阳. 超冷里德堡原子气体与超颖材料中的光脉冲的传播与操控[D]. 华东师范大学, 2017.
- [30] 梁毅. 弱光非线性传播及应用[D]. 南开大学, 2014.
- [31] 唐柏权, 许京军, 陈志刚等. 若干弱光非线性光学效应及其应用[J]. *激光技术*, (06): 581-588. 2006.

-
- [32] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, *et al.* Generation of Optical Harmonics[J]. Physical Review Letters, 7 (4): 118-119. 1961.
- [33] N. Bloembergen, Y. R. Shen. Optical Nonlinearities of a Plasma[J]. Physical Review, 141 (1): 298-305. 1966.
- [34] J. Rudnick, E. A. Stern. Second-Harmonic Radiation from Metal Surfaces[J]. Physical Review B, 4 (12): 4274-4290. 1971.
- [35] Y. R. Shen. The Principles of Nonlinear Optics[J]. 21 (4): 400. 1984.
- [36] N. Bloembergen, P. S. Pershan. Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media[J]. Physical Review, 128 (2): 606-622. 1962.
- [37] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, *et al.* Interactions between Light Waves in a Nonlinear Dielectric[J]. Physical Review, 127 (6): 1918-1939. 1962.
- [38] F. Brown, M. Matsuoka. Effect of Adsorbed Surface Layers on Second-Harmonic Light from Silver[J]. Physical Review, 185 (3): 985-987. 1969.
- [39] F. Brown, R. E. Parks, A. M. Sleeper. Nonlinear Optical Reflection from a Metallic Boundary[J]. Physical Review Letters, 14 (25): 1029-1031. 1965.
- [40] F. Brown, R. E. Parks. Magnetic-Dipole Contribution to Optical Harmonics in Silver[J]. Physical Review Letters, 16 (12): 507-509. 1966.
- [41] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha, *et al.* Optical Second-Harmonic Generation in Reflection from Media with Inversion Symmetry[J]. Physical Review, 174 (3): 813-822. 1968.
- [42] C. K. Chen, A. R. B. Castro, Y. R. Shen. Surface-Enhanced Second-Harmonic Generation[J]. Physical Review Letters, 46 (2): 145-148. 1981.
- [43] 叶佩弦. 非线性光学物理(2)[M]. 北京: 北京大学出版社, 2009.
- [44] P. N. Butcher. Nonlinear Optical Phenomenon[M]. Columbus: Ohio State University Press, 1965.
- [45] J. F. Nye. Physical Properties of Crystals[M]. London: Oxford University Press, 1957.
- [46] D. A. Kleinman. Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media[J]. Phys. Rev., 126 (6): 1977-1979. 1962.

- [47] Y. R. Shen. Permutation Symmetry of Nonlinear Susceptibilities and Energy Relation[J]. Phys. Rev., 167 (3): 818-821. 1968.
- [48] Spectra-Physics[Z].[2018-04-19]. <http://www.spectra-physics.com/products/ultrafast-lasers/mai-tai-sp>.
- [49] 武兴建, 吴金宏. 光电倍增管原理、特性与应用[J]. 国外电子元器件, (8): 13-17. 2001.
- [50] 朱京平. 光电子技术基础(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [51] 赵瑞强. 钙钛矿锰氧化物薄膜磁学和界面极化特性研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2014.
- [52] F. C. Tong Zhao, Huibin Lü, Guozhen Yang, Zhenghao Chen. Laser Molecular-Beam Epitaxy and Second-Order Optical Nonlinearity of BaTiO₃/SrTiO₃ Superlattices[J]. Science in China Series A: Mathematics, 43 (7). 2000.
- [53] H. Vogt. Study of Structural Phase Transitions by Techniques of Nonlinear Optics[J]. Applied Physics, 5. 1974.
- [54] J. S. Wang, K. J. Jin, H. Z. Guo, *et al.* Evolution of Structural Distortion in BiFeO₃ Thin Films Probed by Second-Harmonic Generation[J]. Sci Rep, 6: 38268. 2016.
- [55] M. Trassin, G. D. Luca, S. Manz, *et al.* Probing Ferroelectric Domain Engineering in BiFeO₃ Thin Films by Second Harmonic Generation[J]. Adv Mater, 27 (33): 4871-4876. 2015.
- [56] B. Kaminski, M. Lafrentz, R. V. Pisarev, *et al.* Spin-Induced Optical Second Harmonic Generation in the Centrosymmetric Magnetic Semiconductors Eute and Euse[J]. Phys Rev Lett, 103 (5): 057203. 2009.
- [57] 庄正飞. 二次谐波显微成像及其在前列腺组织中的应用[D]. 华南师范大学, 2007.
- [58] Z. Y. Xiaobo Yin, Daniel A. Chenet, Yu Ye, Kevin O'brien, James C. Hone, Xiang Zhang. Edge Nonlinear Optics on a Mos₂ Atomic Monolayer[J]. science, 334. 2014.
- [59] T. T. Lummen, Y. Gu, J. Wang, *et al.* Thermotropic Phase Boundaries in Classic Ferroelectrics[J]. Nat Commun, 5: 3172. 2014.
- [60] J. Kaneshiro, S. Kawado, H. Yokota, *et al.* Three-Dimensional Observations of Polar Domain Structures Using a Confocal Second-Harmonic Generation Interference Microscope[J]. Journal of Applied Physics, 104 (5): 054112. 2008.

- [61] 刘丁. 二次谐波与双光子激发荧光 (AHG/TPEF) 显微成像技术诊断肾脏纤维化的系统研究[D]. 南方医科大学, 2015.
- [62] P. Pantazis, J. Maloney, D. Wu, *et al.* Second Harmonic Generating (Shg) Nanoprobes for in Vivo Imaging[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 107 (33): 14535-14540. 2010.
- [63] M. Nuriya, J. Jiang, B. Nemet, *et al.* Imaging Membrane Potential in Dendritic Spines[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 103 (3): 786-790. 2006.
- [64] 吴云良. 扫描近场光学显微镜若干关键技术研究[D]. 中国科学技术大学, 2010.
- [65] C. C. Neacsu, B. B. Van Aken, M. Fiebig, *et al.* Second-Harmonic near-Field Imaging of Ferroelectric Domain Structure of PbTiO_3 [J]. Physical Review B, 79 (10): 100107. 2009.
- [66] A. Horneber, K. Braun, J. Rogalski, *et al.* Nonlinear Optical Imaging of Single Plasmonic Nanoparticles with 30 nm Resolution[J]. Phys Chem Chem Phys, 17 (33): 21288-21293. 2015.
- [67] Y. R. Shen. Basic Theory of Surface Sum-Frequency Generation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 116 (29): 15505-15509. 2012.
- [68] N. Ji, V. Ostroverkhov, C. Y. Chen, and Y. R. Shen. Phase-Sensitive Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy and Its Application to Studies of Interfacial Alkyl Chains[J]. J. AM. CHEM. SOC, 129: 10056-10057. 2007.
- [69] H. Held, A. I. Lvovsky, X. Wei, *et al.* Bulk Contribution from Isotropic Media in Surface Sum-Frequency Generation[J]. Physical Review B, 66 (20). 2002.
- [70] 李建坤. 钙钛矿钛酸盐的光电特性研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2017.
- [71] J. H. V. S. G. H. Jonker. Ferromagnetic Compounds of Manganese with Perovskite Structure[J]. PHYSICA, 16 (3): 337-349. 1950.
- [72] M. V. J. M. D. Coey, S. Von Molnar. Mixed-Valence Manganites[J]. Advances in Physics, 58 (571). 2010.

- [73] J. B. G. a. J. M. Lango. Landolt-Boornstein Tabellen[M]. Berlin: Springer, 1970.
- [74] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, *et al.* Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures[J]. Science, 299 (5613): 1719-1722. 2003.
- [75] Q. Wan, K. Jin, J. Wang, *et al.* Modulation of Ultrafast Laser-Induced Magnetization Precession in BiFeO₃-Coated La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ Thin Films[J]. Science China Physics, Mechanics & Astronomy, 60 (4). 2017.
- [76] 何旭. 铁电材料原理设计及应用[J]. 2016.
- [77] 刘梅冬, 许毓春. 压电铁电材料与器件[M]. 华中理工大学出版社, 1992.
- [78] 顾俊星. 铁电材料的光学及输运性质的研究和应用[D]. 中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2017.
- [79] Q. Zhang, X. He, J. Shi, *et al.* Atomic-Resolution Imaging of Electrically Induced Oxygen Vacancy Migration and Phase Transformation in SrCoO_{2.5}-Sigma[J]. Nature Communicaiton, 8 (1): 104. 2017.
- [80] T. Yang, X. Zhang, B. Chen, *et al.* The Evidence of Giant Surface Flexoelectric Field in (111) Oriented BiFeO₃ Thin Film[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 9 (6): 5600-5606. 2017.
- [81] H. Guo, Q. Li, Z. Yang, *et al.* Manipulating Magnetoelectric Properties by Interfacial Coupling in La_{0.3}Sr_{0.7}MnO₃/Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃ Superlattices[J]. Sci Rep, 7 (1): 7693. 2017.
- [82] 顾世杰. 表面与界面的非线性光学探测[J]. 物理, 17 (1). 1988.
- [83] J. X. Gu, K. J. Jin, L. Wang, *et al.* Long-Time Relaxation of Photo-Induced Influence on BiFeO₃ Thin Films[J]. Journal of Applied Physics, 118 (20): 204103. 2015.
- [84] Z. Chen, Z. Luo, C. Huang, *et al.* Low-Symmetry Monoclinic Phases and Polarization Rotation Path Mediated by Epitaxial Strain in Multiferroic BiFeO₃ Thin Films[J]. Advanced Functional Materials, 21 (1): 133-138. 2011.
- [85] P. Yu, J. S. Lee, S. Okamoto, *et al.* Interface Ferromagnetism and Orbital Reconstruction in BiFeO₃-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Heterostructures[J]. Phys Rev Lett, 105 (2): 027201. 2010.
- [86] M. Tokunaga, M. Akaki, T. Ito, *et al.* Magnetic Control of Transverse Electric Polarization in BiFeO₃ [J]. Nature Communication, 6: 5878. 2015.
- [87] H. Z. Guo, R. Q. Zhao, K. J. Jin, *et al.* Interfacial-Strain-Induced Structural and Polarization

- Evolutions in Epitaxial Multiferroic BiFeO₃ (001) Thin Films[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 7 (4): 2944-2951. 2015.
- [88] M. B. H. Béa, S. Petit, J. Kreisel, A. Barthélémy. Structural Distortion and Magnetism of BiFeO₃ Epitaxial Thin Films: A Raman Spectroscopy and Neutron Diffraction Study[J]. Philosophical Magazine Letters, 87 (3): 165-174. 2007.
- [89] D. S. Rana, K. Takahashi, K. R. Mavani, *et al.* Thickness Dependence of the Structure and Magnetization Of BiFeO₃ thin Films on (LaAlO₃)_{0.3}(Sr₂AlTaO₆)_{0.7} (001) Substrate[J]. Physical Review B, 75 (6). 2007.
- [90] H. Bea, M. Bibes, S. Petit, *et al.* Structural Distortion and Magnetism of BiFeO₃ Epitaxial Thin Films-a Raman Spectroscopy and Neutron Diffraction Study[J]. arXiv. 2007.
- [91] J. E. Rault, W. Ren, S. Prosandeev, *et al.* Thickness-Dependent Polarization of Strained BiFeO₃ Films with Constant Tetragonality[J]. Phys Rev Lett, 109 (26): 267601. 2012.
- [92] H. Liu, P. Yang, K. Yao, *et al.* Growth Rate Induced Monoclinic to Tetragonal Phase Transition in Epitaxial BiFeO₃ (001) Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 98 (10): 102902. 2011.
- [93] A. Kumar, R. C. Rai, N. J. Podraza, *et al.* Linear and Nonlinear Optical Properties of BiFeO₃ [J]. Applied Physics Letters, 92 (12): 121915. 2008.
- [94] D. H. Kim and D. Lim. Structural Transition in Epitaxially-Strained BiFeO₃ Thin Films Studied by Using Second Harmonic Generation[J]. Journal of the Korean Physical Society, 62 (5): 734-738. 2013.
- [95] S. E. Lofland, K. F. McDonald, C. J. Metting, *et al.* Epitaxy, Texturing, and Second-Harmonic Generation in BiFeO₃ Thin Films[J]. Physical Review B, 73 (9). 2006.
- [96] F. Kubel and H. Schmid. Structure of a Ferroelectric and Ferroelastic Monodomain Crystal of the Perovskite BiFeO₃. In: C. P. Brock, ed. Switzerland: Acta. Cryst. Section B; 1990.
- [97] H. Lu, X. Liu, J. D. Burton, *et al.* Enhancement of Ferroelectric Polarization Stability by Interface Engineering[J]. Adv Mater, 24 (9): 1209-1216. 2012.
- [98] P. Yu, Y.-H. Chu, R. Ramesh. Oxide Interfaces: Pathways to Novel Phenomena[J]. Materials Today, 15 (7-8): 320-327. 2012.

- [99] P. Yu, Y. H. Chu, R. Ramesh. Emergent Phenomena at Multiferroic Heterointerfaces[J]. Philos. Trans. A Math Phys. Eng. Sci., 370 (1977): 4856-4871. 2012.
- [100] H. Chaib, L. M. Eng, T. Otto. Dielectric Polarization and Refractive Indices of Ultrathin Barium Titanate Films on Strontium Titanate Single Crystals[J]. J Phys Condens Matter, 17 (1): 161-179. 2005.
- [101] J. F. Mcgilp. Probing Surface and Interface Structure Using Optics[J]. J Phys Condens Matter, 22 (8): 084018. 2010.
- [102] C. Huang and L. Chen. Effects of Interfaces on the Structure and Novel Physical Properties in Epitaxial Multiferroic BiFeO₃ Ultrathin Films[J]. Materials, 7 : 5403-54269. 2014.
- [103] R. Q. Zhao, K. J. Jin, H. Z. Guo, *et al.* A Study on Surface Symmetry and Interfacial Enhancement of SrTiO₃ by Second Harmonic Generation[J]. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 56 (12): 2370-2376. 2013.
- [104] R. C. Haislmaier, N. J. Podraza, S. Denev, *et al.* Large Nonlinear Optical Coefficients in Pseudo-Tetragonal BiFeO₃ Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 103 (3): 031906. 2013.
- [105] K. A. Müller, W. Berlinger. Microscopic Probing of Order-Disorder Versus Displacive Behavior in BaTiO₃ by Fe³⁺ EPR[J]. Physical Review B, 34 (9): 6130-6136. 1986.
- [106] W. Cochran. Crystal Stability and the Theory of Ferroelectricity[J]. Advances in Physics, 9 (36): 387-423. 1960.
- [107] J. Harada, J. D. Axe, G. Shirane. Neutron-Scattering Study of Soft Modes in Cubic BaTiO₃[J]. Physical Review B, 4 (1): 155-162. 1971.
- [108] A. Bussmann-Holder, H. Beige, G. Völkel. Precursor Effects, Broken Local Symmetry, and Coexistence of Order-Disorder and Displacive Dynamics in Perovskite Ferroelectrics[J]. Physical Review B, 79 (18). 2009.
- [109] B. Zalar, V. V. Laguta, R. Blinc. Nmr Evidence for the Coexistence of Order-Disorder and Displacive Components in Barium Titanate[J]. Phys Rev Lett, 90 (3): 037601. 2003.
- [110] M. S. Senn, D. A. Keen, T. C. A. Lucas, *et al.* Emergence of Long-Range Order in BaTiO₃ from Local Symmetry-Breaking[J]. Physical Review Letters, 116 (20): 5. 2016.
- [111] 刘长乐, 王评初. 铁电相变的软模理论[J]. 物理学进展, (04): 446-486. 1981.

- [112] 钟维烈. 铁电物理的近期发展[J]. 物理, 25 (4). 1996.
- [113] E. Soergel. Piezoresponse Force Microscopy (PFM)[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 44 (46): 464003. 2011.
- [114] Linkam冷热台[Z].[2018-04-19]. <http://www.bjadjy.com/show/view?id=4>.
- [115] A. M. Pugachev, V. I. Kovalevskii, N. V. Surovtsev, *et al.* Broken Local Symmetry in Paraelectric BaTiO₃ Proved by Second Harmonic Generation[J]. Phys Rev Lett, 108 (24): 247601. 2012.
- [116] J. S. Wang, K. J. Jin, J. X. Gu, *et al.* Direct Evidence of Correlation between the Second Harmonic Generation Anisotropy Patterns and the Polarization Orientation of Perovskite Ferroelectric[J]. Sci Rep, 7 (1): 9051. 2017.
- [117] C. J. Long, D. Ebeling, S. D. Solares, *et al.* Friction Imprint Effect in Mechanically Cleaved BaTiO₃ (001)[J]. Journal of Applied Physics, 116 (12): 124107. 2014.
- [118] V. I. Kovalevskii, V. K. Malinovskii, A. M. Pugachev, *et al.* Second Harmonic Generation in the Paraelectric Phase in Powders and Ceramics of BaTiO₃[J]. Physics of the Solid State, 54 (5): 920-923. 2012.
- [119] G. R. Fox, J. K. Yamamoto, D. V. Miller, *et al.* Thermal Hysteresis of Optical Second Harmonic in Paraelectric BaTiO₃[J]. MATERIALS LETTERS, 9. 1990.
- [120] W. Prusseit-Elffroth and F. Schwabl. Second Harmonic Light Scattering in Paraelectric Perovskites[J]. Applied Physics A, 51. 1990.
- [121] R. Su, Z. Luo, D. Zhang, *et al.* High Energy Density Performance of Polymer Nanocomposites Induced by Designed Formation of BaTiO₃ at Sheet-Like TiO₂ Hybrid Nanofillers[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 120 (22): 11769-11776. 2016.
- [122] Y. N. Hao, X. H. Wang, S. O'brien, *et al.* Flexible BiFeO₃/PVDF Graded Multilayer Nanocomposite Film with Enhanced Dielectric Strength and High Energy Density[J]. Journal of Materials Chemistry C, 3 (37): 9740-9747. 2015.
- [123] U. Yaqoob, A. S. M. I. Uddin, G.-S. Chung. The Effect of Reduced Graphene Oxide on the Dielectric and Ferroelectric Properties of PVDF-BaTiO₃ Nanocomposites[J]. RSC Advances, 6 (36): 30747-30754. 2016.

- [124] X. Wang, X. Deng, H. Wen, *et al.* Phase Transition and High Dielectric Constant of Bulk Dense Nanograin Barium Titanate Ceramics[J]. Applied Physics Letters, 89 (16): 162902. 2006.
- [125] I. Grinberg, D. V. West, M. Torres, *et al.* Perovskite Oxides for Visible-Light-Absorbing Ferroelectric and Photovoltaic Materials[J]. Nature, 503 (7477): 509-512. 2013.
- [126] V. V. Pavlov, A. M. Kalashnikova, R. V. Pisarev, *et al.* Magnetic-Field-Induced Second-Harmonic Generation in Semiconductor GaAs[J]. Phys Rev Lett, 94 (15): 157404. 2005.
- [127] J. Kaneshiro, Y. Uesu. Domain Structure Analyses of Tetragonal BaTiO₃ Single Crystal by Scanning Second-Harmonic Generation Microscopy: Birefringence Effect on Second-Harmonic Generation Polarization Diagram[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 50 (9): 09NE11. 2011.
- [128] Y. L. Li, S. Choudhury, J. H. Haeni, *et al.* Phase Transitions and Domain Structures in Strained Pseudocubic (100) SrTiO₃ Thin Films[J]. Physical Review B, 73 (18). 2006.
- [129] A. Sharan, I. An, C. Chen, *et al.* Large Optical Nonlinearities in BiMnO₃ Thin Films[J]. Applied Physics Letters, 83 (25): 5169-5171. 2003.
- [130] H. Yabuta, H. Tanaka, T. Furuta, *et al.* Enhancement of Tetragonal Anisotropy and Stabilisation of the Tetragonal Phase by Bi/Mn-Double-Doping in BaTiO₃ Ferroelectric Ceramics[J]. Sci Rep, 7: 45842. 2017.
- [131] O. Trithaveesak, J. Schubert, C. Buchal. Ferroelectric Properties of Epitaxial BaTiO₃ Thin Films and Heterostructures on Different Substrates[J]. Journal of Applied Physics, 98 (11): 114101. 2005.
- [132] A. I. Petraru. Optical and Electro-Optical Properties of BaTiO₃ Thin Films and Mach-Zehnder Waveguide Modulators[D]. Doctor: Koln University, 2003.

个人简历及发表文章目录

作者简历:

2009 年 09 月——2013 年 06 月, 在中央民族大学理学院获得学士学位。

2013 年 09 月——2018 年 06 月, 在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

获奖情况:

1. 中国科学院大学 2014-2015 学年 三好学生
2. 中国科学院大学 2014-2015 学年 优秀学生干部
3. 中国科学院大学 2015-2016 学年 三好学生
4. 中国科学院物理研究所 2015-2016 学年 所长奖学金表彰奖
5. 中国科学院物理研究所 2016-2017 学年 所长奖学金优秀奖
6. 中国科学院物理研究所 2017-2018 学年 所长奖学金表彰奖
7. 2017 年博士研究生国家奖学金

已发表（或正式接受）的学术论文:

- [1] J. S. Wang, K. J. Jin, H. Z. Guo, J. X. Gu, Q. Wan, X. He, X. L. Li, X. L. Xu, G. Z. Yang, Evolution of structural distortion in BiFeO₃ thin films probed by second-harmonic generation, Sci. Rep. 6, 38268 (2016).
- [2] J. S. Wang, K. J. Jin, J. X. Gu, Q. Wan, H. B. Yao, G. Z. Yang, Direct evidence of correlation between the second harmonic generation anisotropy patterns and the polarization orientation of perovskite ferroelectric, Sci. Rep. 7, 9051 (2017).
- [3] J. S. Wang, K. J. Jin, H. B. Yao, J. X. Gu, X. L. Xu, C. Ge, C. Wang, M. He, and G. Z. Yang, Temperature-dependent phase transition in barium titanate crystals probed by second harmonic generation, Appl. Phys. Lett. 112, 102904 (2018).
- [4] J. X. Gu, K. J. Jin, C. Ma, Q. H. Zhang, L. Gu, C. Ge, J. S. Wang, C. Wang, H. Z. Guo, and G. Z. Yang, Coexistence of polar distortion and metallicity in PbTi_{1-x}Nb_xO₃, Phys. Rev. B 96, 165206 (2017).
- [5] H. Z. Guo, Q. Q. Li, Z. Z. Yang, K. J. Jin, C. Ge, L. Gu, X. He, X. L. Li, R. Q. Zhao, Q. Wan, J.

S. Wang, M. He, C. Wang, H. B. Lu, Y. P. Yang, and G. Z. Yang, Manipulating magnetoelectric properties by interfacial coupling in $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3/\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ superlattices, *Sci. Rep.* 7, 7693 (2017).

[6] Q. Wan, K. J. Jin, J. S. Wang, H. B. Yao, J. X. Gu, H. Z. Guo, X. L. Xu, and G. Z. Yang, Modulation of ultrafast laser-induced magnetization precession in BiFeO_3 -coated $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ thin films, *Sci. China. Phys. Mech.* 60, 047511 (2017).

致 谢

值此论文完成之际，谨在此向多年来给予我关心和帮助的老师、同学、朋友和家人表示衷心的感谢！

感谢我的导师金奎娟研究员。从选择课题到科研成果发表，金老师都不遗余力地帮我把关，并根据她丰富的科研经验和敏锐的科学直觉给出指导意见。她张弛有度的指导风格，让我能够在充足的科研空间中不断收获进步；她严谨求真的治学态度，让我得以体验到探索物理真理的乐趣；她干练直爽的行事作风，更是一直学习的榜样。在金老师的支持下，我多次参加国内光学相关会议、交流科研成果；在出国参与国际女物理学家大会时，金老师也对我照顾有加，让我得以充分感受国际社会对于促进女性参与物理的重视和努力。

硕博五年路漫漫。感谢金老师在此期间对我的信任和鼓励，我才能在收获成长进步的同时，获得发挥特长的机会和成就感，进而让我对科研生活更加充满激情，不忘初心。

感谢 L03 课题组的杨国桢院士、吕惠宾研究员、王灿研究员、葛琛副研究员和何萌高级实验师，作为科研工作者，他们具有锐意进取、实事求是和一丝不苟的科研精神，是我学术道路上的生动榜样；同时也要感谢物理所 L02 组许秀来研究员，光物理公共实验室张冬香、张秋琳两位老师，郑州大学郭海中教授和香港大学崔晓东教授，以上各位老师在实验操作层面和实验室建设方面都给予了我无私的帮助和支持，他们在相关领域的宝贵经验让我受益匪浅。

感谢物理所研究生部的老师们，他们给予的各种规章制度和生活起居方面的帮助，是我顺利完成博士学习的基本保障；感谢曾与我一起在研究生会和 A.D. 爱乐学社共事的同学们，大家一起交流科研、努力做事、畅谈梦想的场景依然历历在目。

感谢 L03 组的师兄师姐，如赵瑞强博士、何旭博士、万骞博士、冯玉博士、冯雅晴博士、李建坤博士、马超博士、顾俊星博士等。自我进组，师兄师姐们就给予了我学习、实验、生活等方方面面的帮助，他们以自己的经验和深刻见地，给我打开了许多扇新世界大门，从他们身上，我更快地学会了广获信息、深入思

考和独立分析；感谢 L03 组一起学习工作过的其他各位同学：郭尔佳博士、徐中堂博士、王京义博士、金昱伶博士、刘相波博士、王乐博士、石洪菲博士、周文佳博士、何立平博士、孙悦博士以及田世禄、杨景婷、赵佳丽、周勇、姜丽桐、杜剑宇、李情情、黄河意、刘强、姚洪宝、刘准、苏丹、徐帅等同学，怀念和大家一起度过的点滴时光，那些美好回忆我将铭记于心。

真挚感谢其他在我学习道路上给予无私帮助的老师、同学和朋友，在此无须一一列出他们的名字，但正是他们的友善和鼓励成就了今天的我，我会一直感念他们的帮助。

我还要深深感谢我的家人，父母的启迪、祖辈的关怀，以及他们对我毫无保留的爱和大力支持，无疑是我不断前进的巨大动力。

最后，感谢我的男朋友七年来对我的包容、鼓励和支持。

2018 年 5 月