

基于二次谐波产生技术的 BaTiO₃ 薄膜对称性研究郭雅文¹, 李源^{1*}, 马宗伟²¹杭州电子科技大学理学院物理系, 浙江 杭州 310018;²中国科学院合肥物质科学研究院强磁场科学中心, 安徽 合肥 230031

摘要 光学二次谐波产生技术是研究材料极化特性和对称性的重要工具, 利用搭建的显微二次谐波产生光路, 对生长在 SrTiO₃ 衬底上的 BaTiO₃ 薄膜样品进行了二次谐波产生测试。结果表明, BaTiO₃ 薄膜在面内方向具有二重旋转对称性。在四种偏振模式下测量了样品的二次谐波信号, 结果表明, 随着基频光入射功率的变化, 二次谐波强度的图样也发生了变化。当入射光功率为 7.5~7.7 mW 时, 信号发生突变; 当入射光功率大于 7.5 mW 时, 水平偏振出射光的二次谐波信号图样主峰减弱, 次峰增强。

关键词 非线性光学; 二次谐波产生; 二维材料; 铁电性; 薄膜

中图分类号 O469

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0619001

Research on Symmetry of BaTiO₃ Film Based on Second-Harmonic Generation Technology

Guo Yawen¹, Li Yuan^{1*}, Ma ZongWei²¹Department of Physics, School of Science, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou, Zhejiang 310018, China;²High Magnetic Field Laboratory, Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract Optical second-harmonic generation technology is an important tool for studying the polarization characteristics and symmetry of materials. Second-harmonic generation test is carried out on BaTiO₃ film samples grown on SrTiO₃ substrates by using the built-up microscopic second-harmonic generation light path. The results show that BaTiO₃ film has double rotational symmetry in the in-plane direction. The second-harmonic signal of the sample was measured in four polarization modes. The results show that with the change of the incident power of the fundamental frequency light, the second-harmonic intensity pattern also changed. When the incident light power is 7.5~7.7 mW, the signal changes suddenly; when the incident light power is greater than 7.5 mW, the main peak of the second-harmonic pattern of the horizontally polarized outgoing light pattern is weakened, and the secondary peak is strengthened.

Key words nonlinear optics; second-harmonic generation; two-dimensional material; ferroelectricity; film

OCIS codes 160.4330; 190.4160; 230.0250

1 引言

1960 年, 第一台红宝石激光器诞生, 随后光学二次谐波的实现, 标志着非线性光学的诞生。Bloembergen 等^[1]从麦克斯韦方程组出发, 推导了

边界谐波的强度和边界条件, 详细描述了基频光通过非线性介质变成谐波的过程。谐波包括二次谐波、三次谐波等, 二次谐波产生 (SHG) 是基频光与物质相互作用产生倍频光的一种现象, 也是一种可原位、实时测量且不影响环境、无破坏和非接触式的

收稿日期: 2020-08-31; 修回日期: 2020-10-09; 录用日期: 2020-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(11574067)

* E-mail: liyuan@hdu.edu.cn

测量手段。SHG 对对称性破缺的灵敏度较高,可用于研究材料的对称性、铁电性、铁磁性以及测试晶体的相变温度等^[2]。此外,SHG 在细胞及活体成像、结构成像、生物膜成像和膜压电测量等生物医学成像^[3]以及材料诊断中^[4]也有着广泛的应用。

随着当代电子学的发展,器件的尺寸越来越小,制作器件使用的传统材料也逐渐被性能更好的新材料替代。在下一代光电子器件中,对更小、更薄非线性介质的需求会越来越高。因此,寻找性能更优异的二维材料具有重要意义。石墨烯在实验中的成功剥离,极大促进了二维材料非线性光学研究的发展^[5-6],二维材料的二次谐波也是研究的热点^[7]。Zhao 等^[8]研究了不同层数 MoS₂ 自动相位匹配的二次谐波。Li 等^[9]研究了 MoS₂ 和 h-BN 不同奇偶数层的 SHG,揭示了晶格的旋转对称性,并提出可用纯光学方法判断晶轴的取向。Kumar 等^[10]验证了 SHG 在 MoS₂ 和类似材料原子薄膜的晶体取向、厚度均匀性、层堆叠和单晶畴尺寸中应用的可行性。Pugachev 等^[11]利用 SHG 研究了 BaTiO₃ 立方到四方铁电相变。此外,薄膜材料制备技术也得到了迅速发展,如用等离子体增强化学气相沉积(PECVD)方法制备光学薄膜^[12]、用石墨烯薄膜制备柔性电子器件^[13]、用电化学-光还原法制备薄膜^[14]。

BaTiO₃ 是一种典型的自发极化铁电材料,具有非中心对称性,常温条件下为四方晶系,是研究非线性效应的理想材料,广泛应用于电子工业^[15-16]。BaTiO₃ 体材料和低维纳米结构的非线性光学特性较强^[17-18],在薄膜状态下的自发极化强度较大,可以保证小尺寸下的信号强度。通过薄膜生长技术可以将 BaTiO₃ 与其他材料复合生长,从而构建微纳器件,对光电子工业技术的发展具有重要意义。

本文设计并搭建了显微 SHG 实验光路,并利用该光路对生长在 SrTiO₃ 上的 BaTiO₃ 薄膜样品进行 SHG 测试。该光路的空间分辨率较高,能对 μm 量级的小样品进行实时观察和探测。用显微物镜聚焦基频光,可以缩小采样范围,且比普通球面透镜的 SHG 激发效率更高。通过实验验证了 BaTiO₃ 薄膜的对称性破缺,并研究了不同入射光功率下样品的 SHG 信号。最后提出了一种简单有效的方法分析 SHG 信号来源的单一性以及进行 SHG 实验时衬底对 SHG 信号强度的影响。

2 基本原理

具有高亮度、高相干性特点的激光使光学非线性

现象(如倍频、和频)的观察成为可能。激光作用在介质上会导致介质内部正负电荷中心不重合,从而产生周期性极化和辐射场。光电场强度较高时,诱导出的介质极化率具有非线性特性,从而在某些谐波频率处辐射能量,产生的辐射场可由耦合波方程描述^[1,19]。其中,二次谐波频率处($\omega_2 = 2\omega_1$)的有效非线性源项可表示为

$$\mathbf{P}^{\text{NLS}}(\omega_2 = 2\omega_1) = \boldsymbol{\chi}(\omega_2 = 2\omega_1) : \mathbf{E}_1 \mathbf{E}_1 = \boldsymbol{\chi}(\omega_2) : \mathbf{E}_1^{\text{T}} \mathbf{E}_1^{\text{T}} \exp[i(\mathbf{k}_2^{\text{S}} \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t)], \quad (1)$$

式中, ω_1 为一个基频光的频率, ω_2 为对应倍频光的频率, $\boldsymbol{\chi}$ 为磁化张量, \mathbf{E}_1 为光电场, \mathbf{E}_1^{T} 为折射光电场, \mathbf{k}_2^{S} 为源项波矢, \mathbf{r} 为波的位移, t 为波的传播时间。其中,源项波矢是基频透射波波矢 \mathbf{k}_1^{T} 的两倍,即 $\mathbf{k}_2^{\text{S}} = 2\mathbf{k}_1^{\text{T}}$,上标 S 和 T 分别表示有源项和透射波项。将线性源项代入麦克斯韦方程组,得到具有二次谐波频率的光服从非线性波动方程,求解该波动方程可得到透射和反射波的谐波电场和磁场强度。 ω_1 和 ω_2 对应的电场和磁场强度切向分量在边界处连续,即频率为 ω_1 的基频波波矢满足 $\mathbf{k}_{1x}^{\text{inc}} = \mathbf{k}_{1x}^{\text{R}} = \mathbf{k}_{1x}^{\text{T}}$,频率为 ω_2 的谐波波矢满足 $2\mathbf{k}_{1x}^{\text{T}} = \mathbf{k}_{2x}^{\text{S}} = \mathbf{k}_{2x}^{\text{R}} = \mathbf{k}_{2x}^{\text{T}}$,其中,上标 inc 和 R 分别表示入射波和反射波, x 为 x 分量(取坐标系中波矢的 y 分量全为零)。为了计算简便,选取合适的实验坐标系,使入射光沿 z 轴传播,电场 E_x 和 E_y 在 x - y 平面。在直角坐标系下入射场首先投射到晶体坐标系上,转换坐标系后,利用二阶极化计算得到的 SHG 极化强度可表示为

$$\mathbf{P}(2\omega) = \epsilon_0 \boldsymbol{\chi}^{(2)} \mathbf{E}(\omega)^2, \quad (2)$$

式中, ϵ_0 为真空介电常数, ω 为入射光频率, $\mathbf{E}(\omega)$ 为入射光电场, $\boldsymbol{\chi}^{(2)}$ 为二阶磁化张量,由 18 个系数 d_{ij} ($i = 1, 2, 3, j = 1, 2, \dots, 6$) 组成^[20]。对于具有中心对称或中心反演对称的介质,相反方向产生的二阶非线性极化相互抵消, $\boldsymbol{\chi}^{(2)} = \mathbf{0}$,此时无法显现二阶非线性光学效应。反之,对于反演对称性破缺的介质,可以观察到二阶非线性效应,即可以通过观察 SHG,判断介质的对称性破缺。SHG 技术就是一种通过测量介质反射或透射的倍频光探究晶体内部禀属性的技术,不仅对铁电薄膜中畴的相和对称性很敏感,且其获得的光强度信息可帮助确定晶格中的极化图样^[21]。

为了研究二维材料的二次谐波性质,首先搭建了一套显微 SHG 系统,如图 1 所示。钛蓝宝石激光器(Solstice Ace)发出的 800 nm 飞秒激光(输出功率为 1 W,线宽为 13 nm,脉冲宽度为 100 fs)经

高通滤光片后,穿过偏振片和半波片(用于控制偏振方向),被分束镜反射进显微物镜(倍率为 $50\times$,数值孔径 $NA=0.42$)并会聚在样品表面。样品被激发后产生倍频光,即发生 SHG 效应。样品产生的 SHG 信号光被同一个显微物镜收集,经双色片(800 nm 高透,400 nm 高反)反射和格兰棱镜检偏后进入单色仪,被位于单色仪出口的光电倍增管(PMT)接收并转化为电压信号。在单色仪(焦距

$f=150\text{ mm}$,相对孔径为 $f/4.2$,分辨率为 0.4 nm)入口狭缝处用 400 nm 的带通滤光片滤除杂散光。用斩波器(斩波频率为 352 Hz)对入射光进行调制,结合锁相放大器提取 SHG 强度信号。半波片和格兰棱镜分别位于电控旋转镜架上,可由 LabVIEW 程序独立控制旋转进行偏振相关的测量。本光路配有白光科勒照明和成像光路,方便样品对焦,激发光斑的尺寸为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ 。

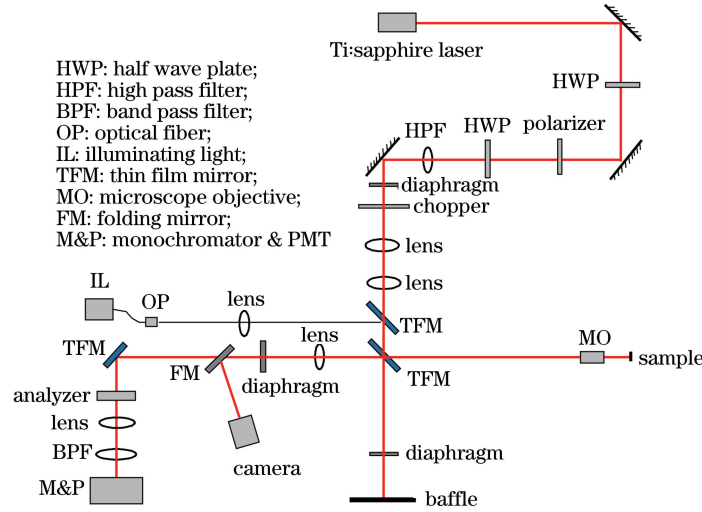


图 1 显微 SHG 的装置图

Fig. 1 Device diagram of the microscopic SHG

图 1 中的直线表示光在 SHG 实验中通过的路径,进行 SHG 测试前,光路的准直十分重要。因此,在光路中用双镜法进行准直,将光阑定高后再利用其辅助进行校验。调节透镜和显微镜头使激光光斑聚焦在样品表面,通过相机实时观察,使样品表面达到最清晰的同时激光光斑在样品上的合适位置,形成小而圆的光斑,此时的测试效果最好。

保持起偏器透光轴在水平方向,转动检偏器,从而测量水平方向的入射光经过样品表面相互作用后产生的谐波在各个偏振方向上的强度。若保持光路前部的起偏器在垂直位置,则转动检偏器可以测量垂直方向的入射光经过样品表面作用后产生的谐波在各个偏振方向上的强度。

实验选用的样品为具有自发铁电性的 BaTiO_3 薄膜,研究其在室温下的 SHG 信号对入射光强和偏振的依赖特性。 BaTiO_3 在室温下为四方结构的单轴晶体,具有与 c 轴(晶轴)相应的旋转对称性,通过改变入射光偏振方向与 BaTiO_3 晶体 c 轴的角度产生不同的 SHG 信号^[22]。作为一类具有自发极化特性的材料,铁电性材料在极化方向上满足中心反演对称性破缺,因此可利用 SHG 技术研究对应材

料的铁电极化特性;且这类材料在非易失性存储器等领域具有重要的应用前景,研究其在低维状态下的局域电极化特性有望推动这类器件的开发进程。

3 分析与讨论

为了确保检测到的信号来自 SHG 过程,对 BaTiO_3 样品进行了功率依赖测量。图 2 中的散点为测试得到的 BaTiO_3 SHG 信号强度 I 和入射到样品表面激光功率平方值(P^2)的关系,直线为拟合

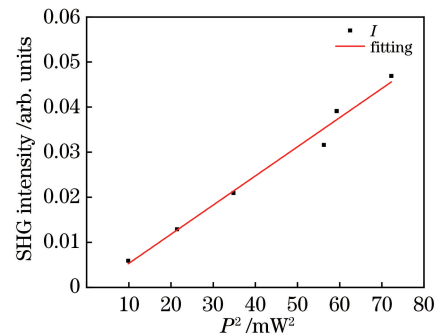


图 2 BaTiO_3 的 SHG 强度与入射光功率平方的关系

Fig. 2 Relationship between the SHG intensity of BaTiO_3 and the square of incident light power

曲线。可以发现,两者呈正比例关系,即 $I \propto P^2$;且样品表现出典型的二阶行为,这表明信号是由二阶非线性过程产生的。

BaTiO₃ 为钙钛矿型氧化物,实验使用的 BaTiO₃ 薄膜厚度均小于 100 nm,采用的衬底 SrTiO₃(001)单晶表面具有 4 mm(四方晶系中的一种晶类)对称性^[23],与体 BaTiO₃ 具有相同的晶格结构。可近似认为薄膜表面的对称性和衬底一致,假设 BaTiO₃/SrTiO₃ 的晶格结构为 4 mm^[24],其二阶非线性极化形式可表示为

$$\mathbf{P}_{2\omega} = \begin{bmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_y E_z \\ 2E_x E_z \\ 2E_x E_y \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3)$$

为了研究 BaTiO₃ 薄膜的 SHG 响应,进行了与偏振相关的测量。图 3 为入射光在水平偏振方向上 BaTiO₃ 二次谐波强度随出射光偏振角度的变化情况。用 $I = A \cdot [\cos(\theta + \theta_0)]^2 + B$ 对实验数据进行拟合,得到的结果较好。其中, θ 为从样品反射回的光偏振角度, A 、 B 和 θ_0 为可调参数。可以看出,当

入射光为水平方向偏振时,出射光的水平偏振方向 SHG 信号最强,这表明薄膜晶格具有明显的二重对称性。

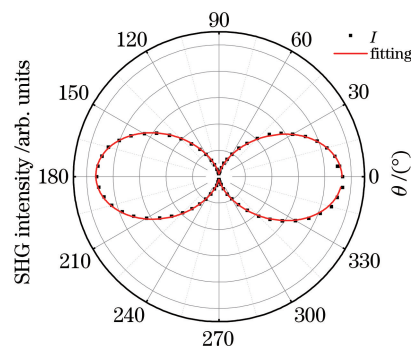


图 3 BaTiO₃ 的 SHG 极化图

Fig. 3 SHG polarization diagram of the BaTiO₃

根据入射光偏振和反射光偏振的不同模式组合,分别对不同入射光强下的 SHG 信号进行测试,包括保持入射光水平偏振(p-in)、保持入射光垂直偏振(s-in)时出射光不同偏振方向的 SHG 信号强度;保持出射光为水平偏振方向(p-out)、保持出射光为垂直偏振方向(s-out)时入射光偏振方向改变时的 SHG 信号强度。测试时使用的功率计分辨率为全量程的 0.1%(50 μW),显示精度为 ±1%,测量结果如图 4 所示。

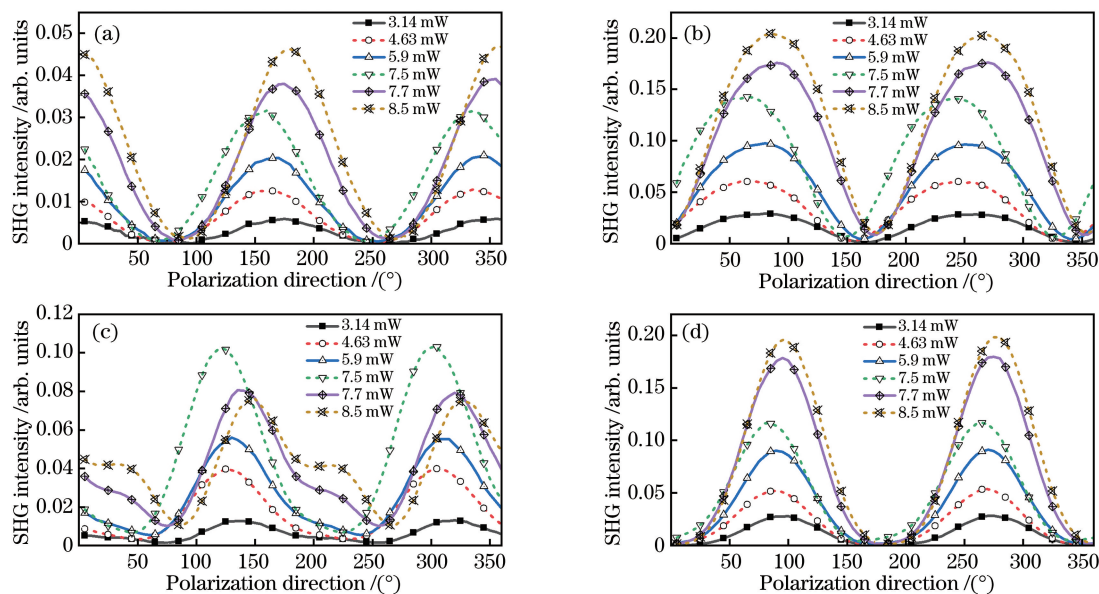


图 4 不同偏振模式下的 SHG 信号强度与光偏振角度的关系。(a) p-in;(b) s-in;(c) p-out;(d) s-out

Fig. 4 Relationship between SHG signal intensity and light polarization angle under different polarization modes.

(a) p-in; (b) s-in; (c) p-out; (d) s-out

从图 4 可以发现,四种图样均具有二重旋转对称性。其中,p-out 图样有一大一小两组峰值。较小峰值起初很小,光强达到某个值后开始明显增加,此

时较大峰值开始减小。通过理论分析可知,在样品正常承受范围内,BaTiO₃ 样品的 SHG 信号强度随入射光强的增加而增加,如 p-in,s-in 和 s-out 模式。

但 p-out 模式在入射光功率为 7.5 mW 时, SHG 信号出现骤降。继续增加光强时, 较大峰值整体下降, 较小峰值上升。由上文分析可知, 入射光功率的平方和 SHG 强度呈线性关系, 这几种不同偏振模式下的 SHG 信号和入射光功率的平方也应呈线性关系。而图 4 中不同偏振角度下, SHG 信号随偏振角度的变化为三角函数关系, 数据结果比较平滑, 因此可以选取信号的峰值(三角函数幅值)作为表征 SHG 强度的参数研究其与入射光强度的关系。

图 5 为四种模式下光功率平方与 SHG 信号强度的关系, 可以发现, 光功率为 7.5 mW ($P^2 = 56.26 \text{ mW}^2$) 时, 所有曲线均出现了明显的拐点, 这表明信号此时不单纯是 BaTiO₃ 的二次谐波信号。对同一个点以较低入射功率进行测量, 得到的 SHG 信号强度与第一次测量时一样(功率相同), 这表明该过程中样品没有被损坏。由 $I = A[\cos(\theta + \theta_0)]^2 + B$ 可知, 若实验过程中产生附加角度因子 θ_0 , 则峰值对应的偏振角度会发生变化, 参数 A 和 B 则会影响峰值大小。因此, 图 4 中峰值对应的偏振角度随功率的变化而变化现象以及图 5 中曲线的拐点可能来源于衬底 SrTiO₃(001) 单晶对参数 A 、 B 和 θ_0 的影响。可认为发生该现象的原因是 BaTiO₃ 样品的衬底 SrTiO₃ 在一定强度的入射光下, 也产生了 SHG 信号。随着入射光功率的增加, 光到达衬底表面时, 激发了衬底的二次谐波产生, 因此采集到的信号是两种晶体二次谐波信号的叠加。而 s-in 和 s-out 模式下信号经过叠加显著增强, p-in 模式下增强的程度较小, p-out 模式下信号叠加减弱。从图 4 (c) 中还可以看到一个较小的次峰, 随着入射光的增强, 该次峰也更明显。这表明样品在光激发下, 极化程度有所变化, 可认为该变化与衬底有关^[23, 25], 因此, 在 SHG 实验中还需考虑衬底的选择。

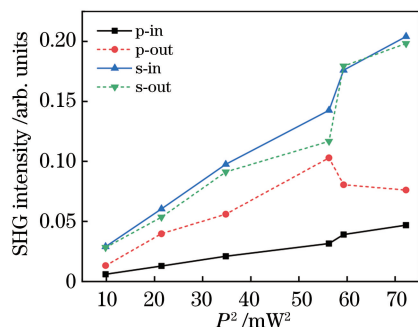


图 5 不同模式下入射光功率平方与 SHG 信号强度的关系
Fig. 5 Relationship between the square of incident optical power and SHG signal intensity in different modes

4 结 论

搭建了光学二次谐波光路, 基于 SHG 技术对 BaTiO₃/SrTiO₃ 样品的二次谐波信号进行测试。首先, 利用 BaTiO₃ 验证了光路的有效性。符合实验预期后测量不同偏振模式下的 SHG 信号, 结果表明, BaTiO₃ 具有面内二重旋转对称性, 且在 p-out 模式下会产生次峰。然后, 分析了四种模式下不同入射光强的 SHG 信号强度, 发现 SHG 信号在 7.5~7.7 mW 之间发生了突变。在入射光功率大于突变值后, p-out 图像的主峰信号强度减弱, 次峰信号强度增强。原因可能是入射光达到某一强度时, 衬底和 BaTiO₃ 二次谐波信号的叠加。本研究对后续二次谐波的测试实验具有指导性意义, 同时指出了选择衬底的重要性。

参 考 文 献

- [1] Bloembergen N, Pershan P S. Light waves at the boundary of nonlinear media [J]. *Physical Review*, 1962, 128(2): 606-622.
- [2] Xiao J, Zhu H, Wang Y, et al. Intrinsic two-dimensional ferroelectricity with dipole locking [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(22): 227601.
- [3] Zhang Z Y, Wang M X, Liu Z H, et al. Application of second harmonic generation in biomedical imaging [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(2): 0207008.
张子一, 王明雪, 刘志贺, 等. 二次谐波在生物医学成像中的应用 [J]. *中国激光*, 2020, 47(2): 0207008.
- [4] Yokota H, Kaneshiro J, Uesu Y. Optical second harmonic generation microscopy as a tool of material diagnosis [J]. *Physics Research International*, 2012, 2012: 704634.
- [5] Wang Y, Xiao J, Yang S, et al. Second harmonic generation spectroscopy on two-dimensional materials [J]. *Optical Materials Express*, 2019, 9(3): 1136-1149.
- [6] Denev S A, Lummen T T A, Barnes E, et al. Probing ferroelectrics using optical second harmonic generation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(9): 2699-2727.
- [7] Li R, Zhang Y, Xu X, et al. Optical characterizations of two-dimensional materials using nonlinear optical microscopies of CARS, TPEF, and SHG [J]. *Nanophotonics*, 2018, 7(5): 873-881.
- [8] Zhao M, Ye Z L, Suzuki R, et al. Atomically phase-matched second-harmonic generation in a 2D crystal

- [J]. *Light, Science & Applications*, 2016, 5(8): e16131.
- [9] Li Y L, Rao Y, Mak K F, et al. Probing symmetry properties of few-layer MoS₂ and h-BN by optical second-harmonic generation[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(7): 3329-3333.
- [10] Kumar N, Najmaei S, Cui Q N, et al. Second harmonic microscopy of monolayer MoS₂ [J]. *Physical Review B*, 2013, 87(16): 161403.
- [11] Pugachev A M, Kovalevskii V I, Surovtsev N V, et al. Broken local symmetry in paraelectric BaTiO₃ proved by second harmonic generation[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(24): 247601.
- [12] Hang L Y, Liu W G, Hang L X, et al. Research progress in preparation of optical thin films by PECVD [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(13): 130003.
杭良毅, 刘卫国, 杭凌侠, 等. PECVD 技术制备光学薄膜的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(13): 130003.
- [13] Chen Z D, Li J C, Xiao S L, et al. Laser reduced graphene oxide for thin film flexible electronic devices [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111428.
陈招弟, 李纪超, 萧善霖, 等. 激光还原氧化石墨烯制备薄膜柔性电子器件[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111428.
- [14] Hao R G, Kong X P, Zhao Z, et al. In-situ electrochemical-photoreduction synthesis and photocatalytic performance of Pd/BiF₃ thin films[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(18): 1831001.
郝瑞刚, 孔祥鹏, 赵祖, 等. 原位电化学-光还原法制备 Pd/BiF₃ 薄膜及其光催化性能[J]. *光学学报*, 2020, 40(18): 1831001.
- [15] Scott J F. Applications of modern ferroelectrics [J]. *Science*, 2007, 315(5814): 954-959.
- [16] Miller R C. Optical harmonic generation in single crystal BaTiO₃ [J]. *Physical Review*, 1964, 134(5A): A1313.
- [17] Hsieh C L, Grange R, Pu Y, et al. Three-dimensional harmonic holographic microscopy using nanoparticles as probes for cell imaging [J]. *Optics Express*, 2009, 17(4): 2880-2891.
- [18] Pu Y, Grange R, Hsieh C L, et al. Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(20): 207402.
- [19] Gielis J J H, Gevers P M, Aarts I M P, et al. Optical second-harmonic generation in thin film systems [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2008, 26(6): 1519-1537.
- [20] Xiao D Q, Wang M. *Crystal physics* [M]. Chengdu: Sichuan University Press, 1989: 167-186.
肖定全, 王民. *晶体物理学* [M]. 成都: 四川大学出版社, 1989: 167-186.
- [21] Wang J S. Second harmonic generation and its application on studying perovskite-type oxide crystals and films [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018: 41-73.
王洁素. 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[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018: 41-73.
- [22] Kim E, Steinbrück A, Buscaglia M T, et al. Second-harmonic generation of single BaTiO₃ nanoparticles down to 22 nm diameter [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(6): 5343-5349.
- [23] Zhao R Q, Jin K J, Guo H Z, et al. A study on surface symmetry and interfacial enhancement of SrTiO₃ by second harmonic generation [J]. *Science China Physics, Mechanics and Astronomy*, 2013, 56(12): 2370-2376.
- [24] Zhao T, Chen Z H, Chen F, et al. Enhancement of second-harmonic generation in BaTiO₃/SrTiO₃ superlattices [J]. *Physical Review B*, 1999, 60(3): 1697-1700.
- [25] Rubano A, Aruta C, Uccio U S D, et al. Electronic states at polar/nonpolar interfaces grown on SrTiO₃ studied by optical second harmonic generation [J]. *Physical Review B*, 2013, 88(24): 245434.