

## МЕХАНИЗМЫ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ В ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$

С. Б. Борисов, И. Л. Любчанский, В. Л. Соболев

Проведен теоретико-групповой анализ тензора нелинейной оптической восприимчивости в тетрагональной фазе высокотемпературного сверхпроводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . Показано, что учет магнитного упорядочения ионов меди приводит к снятию запрета на генерацию второй гармоники в дипольном приближении.

1. Открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в металлооксидах [1] стимулировало всестороннее изучение данного класса веществ различными физическими методами, в том числе и оптическими. Большинство работ, в которых исследуются оптические свойства ВТСП-материалов, посвящено комбинационному рассеянию света и инфракрасному поглощению. В публикациях по нелинейной оптике ВТСП-соединений сообщалось о наблюдении генерации второй гармоники (ГВГ) в  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$  [2] и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  [3]. Известно, что упомянутые ВТСП-материалы при определенных температурах переходят в магнитоупорядоченное состояние. Так, в  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  реализуется коллинеарная антиферромагнитная структура при температуре Нееля  $T_N \approx 250$  К (см. [4] и приведенные там ссылки), а в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.15}$  при  $T_N \approx 400$  К [5, 6]. Из теоретико-группового анализа тензора нелинейной оптической восприимчивости (НОВ)  $\chi_{ijk}$  следует, что без учета магнитного упорядочения как в резистивной, так и в сверхпроводящей фазах  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  и  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  все компоненты  $\chi_{ijk} \equiv 0$ , поскольку эти вещества centrosymmetricны. Следовательно, процесс ГВГ в дипольном приближении запрещен. В [2, 3] сделано предположение о существовании в исследованных образцах полярной орторомбической фазы [2] и нецентросимметричных микрокристаллов [3], приводящих к возникновению ГВГ. В нашей работе [7] на примере восьмиподрешеточных редкоземельных ортоферритов (пространственная группа симметрии  $D_{2h}^{16}$ ) показано, что при определенных условиях магнитное упорядочение в centrosymmetricном кристалле может привести к снятию запрета на ГВГ в дипольном приближении.

Целью настоящей работы является исследование возможности наблюдения оптической ГВГ в магнитоупорядоченной фазе ВТСП-соединений.

2. Рассмотрим  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ , элементарная ячейка которого в резистивном состоянии принадлежит к тетрагональной сингонии (пространственная группа симметрии  $D_{4h}^1$ ) [8]. При значениях  $\delta \approx 0.1 \div 0.15$  возможные магнитные структуры, обусловленные упорядочением ионов меди  $\text{Cu}^{2+}$  со спином  $S=1/2$ , описываются векторами ферро- (F) и антиферро-магнетизма ( $L_\alpha$ ,  $\alpha=1, 2, 3$ ) [9]

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, \quad \mathbf{L}_1 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4,$$

$$\mathbf{L}_2 = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4, \quad \mathbf{L}_3 = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4, \quad (1)$$

где  $S_k$  — спины ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , находящихся в четырех позициях (с номером  $k$ ) элементарной ячейки.

Компоненты векторов  $F$  и  $L_a$  преобразуются по неприводимым представлениям группы  $D_{4h}^1$ . Магнитное упорядочение в тетрагональной фазе  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  приводит к удвоению элементарной ячейки. Поэтому в число элементов группы симметрии следует включить трансляцию  $t$ , осуществляющую перестановку ионов  $\text{Cu}^{2+}$  между позициями  $1 \rightleftharpoons 2$ ,  $3 \rightleftharpoons 4$ . Из симметричного анализа тензора НОВ следует, что не все возможные магнитные структуры могут определять дипольный эффект ГВГ в линейном по  $F_i$ ,  $L_{\alpha i}$  ( $i=x, y, z$ ) приближении. Исследуемый нами процесс возможен, если в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  реализуются магнитные конфигурации, преобразующиеся по нечетным относительно пространственной инверсии  $\bar{1}$  и четным относительно трансляции  $t$  неприводимым представлениям расширенной группы симметрии тетрагональной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . Эти представления приведены в табл. 1. (При обозначении представлений опущены индексы, указывающие на четность представления относительно  $\bar{1}$  и  $t$ ). В данной таблице указаны компоненты вектора антиферромагнетизма  $L_2$  и напряженности электрического поля  $E$  (полярного вектора), преобразующиеся по соответствующим представлениям.

3. Рассмотрим выражение для нелинейной электрической поляризации  $P^{NL}$  ВТСП-соединения  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . В  $P^{NL}$  учтем электрический дипольный  $P^{NL(d)}$  и квадрупольный  $P^{NL(q)}$  вклады

$$P^{NL}(\omega) = P^{NL(d)}(\omega) + P^{NL(q)}(\omega), \quad (2)$$

где

$$P_i^{NL(d)}(\omega) = \chi_{ijk}^{(d)}(\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega), \quad (3)$$

$$P_i^{NL(q)}(\omega) = \chi_{ijk}^{(q)}(\omega; \omega, \omega) E_j(\omega) \frac{\partial E_k(\omega)}{\partial r_l}, \quad (4)$$

$E(\omega)$  — напряженность электрического поля падающей электромагнитной волны с частотой  $\omega$ . Здесь и далее по повторяющимся латинским (декартовым) индексам предполагается суммирование. Ниже для упрощения записи частотную зависимость  $P^{NL}$ ,  $E$ ,  $\chi$  указывать не будем.

В [7] было отмечено, что тензор  $\chi$  при учете слагаемых, линейных по компонентам магнитных мод, можно представить в виде

$$\chi_{ijk} = \chi_{ijk}^{(0)} + \chi_{ijk}^{(m)} = \chi_{ijk}^{(0)} + i \sum_{\mu=A_1, E_1, E_2} f_{ijk}^{(\mu)} \mathcal{L}_\mu, \quad (5)$$

где  $\mathcal{L}_\mu$  — компонента вектора  $L_2$ , преобразующаяся по представлению с индексом  $\mu$  (если оно одномерно) или по одной из строк двумерного представления  $E$  ( $\mathcal{L}_{E_1} = L_{2x}$ ,  $\mathcal{L}_{E_2} = L_{2y}$ ).

Поскольку группа симметрии  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  содержит инверсию, то все компоненты  $\chi_{ijk}^{(0)} = 0$ . Компоненты векторов  $F$ ,  $L_1$ ,  $L_3$  преобразуются по четным относительно инверсии  $\bar{1}$  либо по нечетным относительно трансляции  $t$  представлениям. Следовательно, проекции нелинейного магнитооптического тензора на эти представления также равны нулю. Из табл. 1 видно, что по представлениям  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  ни одна из компонент  $F$  или  $L_2$  не преобразуется. Поэтому в (5) суммирование по  $\mu$  проводится лишь для

Таблица 1

Классификация компонент вектора антиферромагнетизма  $L_2$  и полярного вектора  $E$  по неприводимым представлениям группы  $D_{4h}^1$

$A_1$	$L_{2z}$	—
$A_2$	—	$E_z$
$B_1$	—	—
$B_2$	—	—
$E$	$L_{2x}$	$E_y$
	$L_{2y}$	$E_x$

В первом столбце указаны те неприводимые представления группы  $D_{4h}^1$ , которые нечетны относительно  $\bar{1}$  и четны относительно  $t$ ; во втором — компоненты вектора  $L_2$ ; в третьем — компоненты  $E$ . Строки двумерного представления обозначены  $E_1$  и  $E_2$ .

представлений  $A_1$  и  $E$ . Отличные от нуля компоненты тензоры НОВ  $\hat{\chi}^{(m)}$  приведены в табл. 2. В первом столбце этой таблицы указаны непри-

Таблица 2

Отличные от нуля компоненты нелинейного магнитооптического тензора  $f_{ij}^{(n)}$

$A_1$	$f_{xyz}^{(A_1)} = -f_{yxz}^{(A_1)} = f_8^{(A_1)}, f_{xey}^{(A_1)} = -f_{yex}^{(A_1)} = f_9^{(A_1)}, f_{zxy}^{(A_1)} = -f_{zyx}^{(A_1)} = f_{11}^{(A_1)}$
$E_1$	$f_{xxx}^{(E_1)} = f_1^{(E_1)}, f_{xyy}^{(E_1)} = f_2^{(E_1)}, f_{yxy}^{(E_1)} = f_3^{(E_1)}, f_{xyx}^{(E_1)} = f_4^{(E_1)}, f_{yyz}^{(E_1)} = f_5^{(E_1)}, f_{zyz}^{(E_1)} = f_6^{(E_1)},$ $f_{zzy}^{(E_1)} = f_7^{(E_1)}$
$E_2$	$f_{yyy}^{(E_2)} = f_1^{(E_2)}, f_{yyx}^{(E_2)} = f_2^{(E_2)}, f_{xyx}^{(E_2)} = f_3^{(E_2)}, f_{xxy}^{(E_2)} = f_4^{(E_2)}, f_{yzz}^{(E_2)} = f_5^{(E_2)}, f_{zyz}^{(E_2)} = f_6^{(E_2)},$ $f_{zzy}^{(E_2)} = f_7^{(E_2)}$

Примечание.  $f_n^{(E_1)} = f_n^{(E_2)} = f_n^{(E)}$ ,  $n = 1, 2, \dots, 7$ .

водимые представления, по которым преобразуются магнитные конфигурации, реализованные в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ .

Отличные от нуля компоненты квадрупольного тензора НОВ  $\hat{\chi}^{(Q)}$  из (4) можно определить, воспользовавшись таблицей Д. 22 в [9].

4. Рассмотрим ГВГ в геометрии «на отражение». Пусть пластинка  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  расположена таким образом, что тетрагональная ось совпадает с осью  $OZ$ . Согласно [5], спиновая конфигурация основного состояния  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  определяется знаком константы межслоевого обменного взаимодействия  $H'_s$ . При  $H'_s > 0$  в основном состоянии реализуется коллинеарная антиферромагнитная структура типа  $L_{3y}$ , а при  $H'_s < 0$  типа  $L_{2y}$ . Этот результат был получен в [5] с учетом предположения о том, что при малых  $\delta$  элементарная ячейка принадлежит к ромбической сингонии. В рассматриваемом нами случае тетрагональной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  возможно основное состояние магнитной подсистемы с антиферромагнитным упорядочением  $L_{2x}$  и (или)  $L_{2y}$  (т. е. плоскость  $xOy$  является легкой).

Пусть падающий свет частоты  $\omega$  с волновым вектором  $\mathbf{k}_\omega$  и отраженный сигнал второй оптической гармоники с частотой  $2\omega$  и волновым вектором  $\mathbf{k}_{2\omega}$  распространяются в направлении  $Oz$ , т. е.  $\mathbf{k}_\omega = k_\omega(0, 0, 1)$ ,  $\mathbf{k}_{2\omega} = k_{2\omega}(0, 0, -1)$ .

Компоненты векторов дипольной  $\mathbf{P}^{NL(d)}$  и квадрупольной  $\mathbf{P}^{NL(Q)}$  нелинейной поляризации определяются ненулевыми компонентами тензоров  $\hat{\chi}^{(m)}$  (табл. 2) и  $\hat{\chi}^{(Q)}$  (см. таблицу Д. 22 из [9]) с помощью формул (3), (4). В случае, когда падающий свет поляризован вдоль оси  $Ox$ , т. е.  $\mathbf{E} = (E_x, 0, 0)$ , из (2)–(4) получим

$$P_x^{NL} = if_1^{(E)} E_x^2 L_{2y} + g_1 E_x (\partial E_x / \partial x), \quad (6)$$

$$P_y^{NL} = if_2^{(E)} E_x^2 L_{2x} + g_2 E_x (\partial E_x / \partial y), \quad (7)$$

где

$$g_1 = \chi_{xxx}^{(Q)} = \chi_{yyy}^{(Q)}, \quad g_2 = \chi_{xyy}^{(Q)} = \chi_{yxy}^{(Q)}.$$

Если  $\mathbf{E} = (0, E_y, 0)$ , то

$$P_x^{NL} = if_2^{(E)} E_y^2 L_{2y} + g_2 E_y (\partial E_y / \partial x), \quad (8)$$

$$P_y^{NL} = if_1^{(E)} E_y^2 L_{2x} + g_1 E_y (\partial E_y / \partial y). \quad (9)$$

Из (6)–(9) видно, что в случае каждой из рассмотренных поляризаций падающего света компонента  $P_x^{NL}$  определяется проекцией вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{L}_2$  на ось  $Oy$ , а  $P_y^{NL}$  — проекцией  $\mathbf{L}_2$  на ось  $Ox$ . Следовательно, поляризационные измерения сигнала ГВГ позволяют определить ориентацию  $\mathbf{L}_2$  в тетрагональной плоскости  $xOy$  соединения

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ . Разделить вклады магнитного и квадрупольного механизмов в поляризационное излучение на частоте второй гармоники можно путем измерения температурной зависимости соответствующего сигнала. Если температура  $T < T_N$ , то, как видно из (6)–(9), ГВГ определяется  $\hat{\chi}^{(m)}$  и  $\hat{\chi}^{(q)}$ , а при  $T > T_N$  — только компонентами  $\hat{\chi}^{(q)}$ . Подобное экспериментальное исследование температурной зависимости интенсивности второй оптической гармоники в магнитоупорядоченной и парамагнитной фазах сегнетомагнетика  $\text{BiFeO}_3$  описано в [10].

Из экспериментов по дифракции нейтронов [11] следует, что в порошкообразном ВТСП-соединении  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  магнитные моменты ионов  $\text{Cu}^{2+}$  ориентированы вдоль тетрагональной оси  $c$ . Иначе говоря, в этом случае реализуется магнитная структура, которая описывается  $z$ -компонентой вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{L}_2$ , преобразующейся по представлению, обозначенному нами  $A_1$  (табл. 1). При рассмотренной выше геометрии эксперимента ( $\mathbf{k}_\omega \parallel -\mathbf{k}_{2\omega} \parallel OZ$ ) вклад  $\hat{\chi}^{(m)}$  в  $\mathbf{P}^{NL}$  равен нулю. Если же волновые векторы  $\mathbf{k}_\omega$  и  $\mathbf{k}_{2\omega}$  образуют отличные от нуля углы с нормалью к поверхности образца, то в  $\mathbf{P}^{NL}$  будут как дипольные, так и квадрупольные составляющие. Явный вид компонент  $\mathbf{P}^{NL}$  в этом случае может быть получен из формул (3), (4) и табл. 2.

5. Аналогичным образом можно провести симметричный анализ нелинейных по компонентам векторов магнитных мод (1) слагаемых тензора НОВ. Так, в [5, 12] показано, что в  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  могут реализоваться длинопериодические геликоидальные магнитные несоразмерные структуры, модулирующие НОВ вещества. Для учета влияния этих структур на процесс ГВГ в тензор  $\hat{\chi}^{(m)}$  следует включить слагаемые, содержащие градиенты  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{L}_\alpha$ . Структура тензора НОВ с подобными слагаемыми приведена в [7] (см. формулу (3) этой работы). В этом случае в отраженном свете возможно наблюдение как ГВГ, так и нелинейной оптической дифракции на магнитной сверхструктуре. Результаты аналогичных экспериментов по наблюдению нелинейной дифракции в кристаллах кварца и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  со сверхструктурой и ГВГ в несоразмерной фазе  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$  изложены, например, в [13, 14].

В ВТСП-соединении  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  рассмотренный выше магнитный механизм ГВГ невозможен. Это обусловлено тем, что все компоненты магнитных мод  $\mathbf{F}$ ,  $\mathbf{L}_\alpha$  преобразуются по четным относительно инверсии представлениям пространственной группы симметрии  $D_{2h}^{18}$  этого вещества [15]. Наблюдавшийся в  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  процесс ГВГ может определяться как наличием полярной фазы [2], так и квадрупольным механизмом, который описывается тензором НОВ  $\hat{\chi}^{(q)}$ . С другой стороны, можно предположить, что примесные атомы Sr находятся в нецентросимметричных позициях и их вклад в  $\hat{\chi}^{(q)}$  отличен от нуля. Подобный механизм ГВГ в центросимметричных кристаллах был рассмотрен в [16]. Эффективность этого механизма в  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  можно определить, проводя исследование зависимости интенсивности ГВГ от концентрации  $x$ .

Авторы признательны Ю. М. Иванченко, А. А. Лисянскому, Т. К. Соболевой, А. Э. Филиппову за обсуждение полученных результатов, А. С. Зельцеру, Ю. Г. Пашкевичу за полезные консультации, В. С. Горелику за предоставленную возможность ознакомиться с результатами экспериментов [10] до их опубликования, а также Л. П. Сикорской за техническую помощь.

#### Список литературы

- [1] Bednorz J. G., Müller K. A. // Z. Phys. Cond. Matt. 1986. V. B64. № 9. P. 189—193.
- [2] Головашкин А. И., Горелик В. С., Агальцов А. М., Иванченко О. М., Мицен К. В. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 46. № 4. С. 155—157.
- [3] Ахманов С. А., Говорков С. В., Коротеев Н. И., Петров Г. И., Шумай И. Л., Яковлев В. В. // Тез. докл. XIII Междунар. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Минск, 1988. Ч. 1. С. 6—7; Изв. АН СССР, сер. физ. 1989. Т. 53. № 4. С. 762—768.
- [4] Боровик-Романов А. С., Буздин А. И., Крейнс Н. М., Кротов С. С. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 11. С. 600—603.

- [5] Барьяхтар В. Г., Локтев В. М., Яблонский Д. А. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1989. Т. 2. № 1. С. 32—43.
- [6] Tranquada J. T., Cox D. E., Kunman W. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 2. P. 156—159.
- [7] Ахмедиев Н. Н., Борисов С. Б., Звездин А. К., Любчанский И. Л., Мелихов Ю. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1075—1078.
- [8] Иванченко Ю. М., Лисянский А. А., Филиппов А. Э. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3708—3710.
- [9] Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики. М., 1979. 640 с.
- [10] Агальцов А. М., Горелик В. С., Звездин А. К., Мурашов В. А., Раков Д. Н. // Кр. сообщ. по физике ФИАН. 1989. № 5.
- [11] Rossat-Mignod J., Burllet P., Jurgens M. J. G. M., Henry J. Y., Vettier C. // Physica C. 1988. V. 152. N 1. P. 19—24.
- [12] Plumer M. L., Caille A. // J. Phys. C: Sol. Phys. 1988. V. 21. N 32. P. L1119—L1126.
- [13] Freind I. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. N 19. P. 1404—1406.
- [14] Есаян С. Х., Китык А. В., Леманов В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1554—1556.
- [15] Baryakhtar V. G., Loktev V. M., Yablonskii D. A. // Physica C. 1988. V. 156. N 4. P. 667—678.
- [16] Rabin H. // Radiation Effects. 1970. V. 4. N 1—2. P. 167—172.

Донецкий физико-технический  
институт АН УССР  
Донецк  
НПО «Монокристаллреактив»  
Харьков

Поступило в Редакцию  
10 апреля 1989 г.