

ВТОРАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ГАРМОНИКА В КЕРАМИКЕ $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$

А.И.Головашкин, В.С.Горелик, А.М.Агальцов, О.М.Иваненко, К.В.Мицен

Установлено, что в сверхпроводящей керамике $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ при возбуждении лазером на парах меди вблизи поверхности возникает вторая оптическая гармоника; соответствующая оптическая нелинейность лишь на порядок меньше, чем у типичного сегнетоэлектрика – титаната бария. Сделан вывод о наличии при комнатной температуре в исследованной керамике кластеров полярной фазы с направлением поляризации, перпендикулярным направлениям связей металлизации.

Керамика $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ привлекает сейчас большое внимание в связи с обнаружением^{1, 2} в ней фазового перехода в сверхпроводящее состояние. Такая керамика характеризуется структурой, близкой к типу перовскита^{3, 4}. Структура перовскита (группа O_h^1) обнаруживается у высокотемпературной (параэлектрической) фазы многих сегнетоэлектриков (BaTiO_3 , KNbO_3 , PbTiO_3). При уменьшении температуры в этих кристаллах за счет смещения подрешеток происходит понижение точечной симметрии от кубической до тетрагональной, ромбоэдрической или орторомбической сингонии. В ряде случаев фазовый переход от параэлектрической к диссимметрической фазе сопровождается потерей центра инверсии в структуре за счет несовпадения центров тяжести положительных и отрицательных ионов в элементарной ячейке. Вблизи точки перехода такого типа обнаруживаются аномалии многих величин. Одной из особенностей полярных ацентричных структур является возникновение в них довольно больших оптических нелинейностей, в частности, проявление эффекта удвоения частоты возбуждающего излучения – второй оптической гармоники (ВОГ). В настоящей работе была поставлена задача исследования возможности наблюдения ВОГ в керамике $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ и сравнения величины такого эффекта с соответствующими значениями для типичного сегнетоэлектрика – титаната бария.

Для возбуждения ВОГ использовался лазер на парах меди, работающий в импульсном режиме и обеспечивающий генерацию излучения в видимом диапазоне ($\lambda = 578,2$ нм) с достаточно большой средней (≥ 1 Вт) и пиковой ($\sim 10^4$ Вт) мощностью. Длительность импульсов генерации составляла 20 нс при частоте их следования – 10^4 Гц⁵.

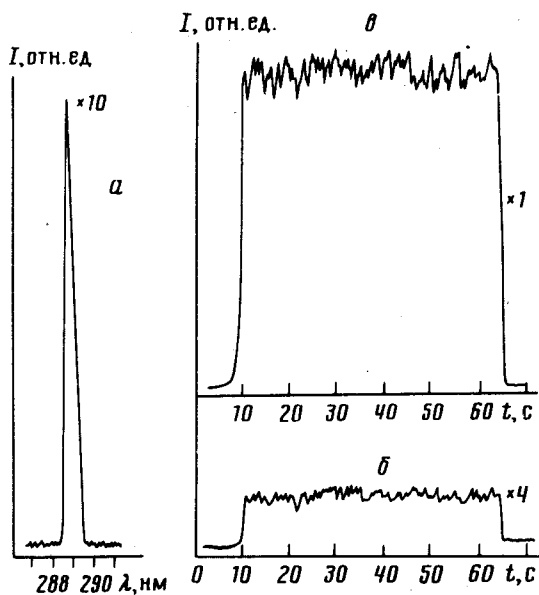
Так как исследуемая керамика проявляет металлическую проводимость и является непрозрачной для возбуждающего излучения, сигнал ВОГ может возникать в ней только в тонком приповерхностном слое толщиной менее 0,1 мкм. В связи с этим исследование проводилось по схеме "на отражение", при которой сигнал ВОГ ($\lambda = 289,1$ нм) наблюдался в отраженном свете в направлениях, близких к направлению зеркального отражения. Полезный сигнал регистрировался на выходе спектрометра МДР-2 фотоумножителем ФЭУ-71, работающим в режиме счета фотонов. Средняя пороговая чувствительность полезного сигнала в используемой системе регистрации^{6, 7} составляла $\sim 10^{-14}$ Вт при постоянной времени ~ 1 с.

Приготовление керамики $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ осуществлялось по известной методике¹⁻³ с проведением твердофазных реакций между La_2O_3 , CuO и SrCO_3 при $1000 - 1100^\circ\text{C}$ на воздухе. Приготовленные образцы проявляли сверхпроводящие свойства при $T \lesssim 36$ К.

Измерения ВОГ проводились при комнатной температуре и с нагреванием образцов до 100°C в термостатируемой кювете.

На рис. а приводится характерный вид полученной спектрограммы ВОГ. Как видно, полезный сигнал существенно превышает уровень шума. На рис. б и в приводится сопоставление сигналов ВОГ, полученных от керамики $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ и от пластинки монокристалла титаната бария при близких условиях наблюдения. Сигнал ВОГ титаната бария в 26 раз превышает величину соответствующего сигнала от исследуемой керамики.

При нагревании сигнал ВОГ в $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ практически исчезает при температурах $\geq 100^\circ\text{C}$, в то время как в титанате бария резкое падение этого сигнала обнаруживается в области сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_c = 130^\circ\text{C}$).



Сигналы ВОГ, полученные для керамики $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ и титаната бария; а – вид спектрограммы ВОГ в $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$, б, в – временная зависимость сигналов ВОГ в $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ и BaTiO_3 соответственно

Так как в кристаллах титаната бария не реализуется условие синхронизма для ВОГ, то характерная длина, соответствующая области возникновения ВОГ в отраженном свете для этих кристаллов составляет: $l \sim \lambda / 2n \lesssim 0,1$ мкм (n – соответствующий показатель преломления). Такой же порядок величины имеет глубина проникновения света в образец керамики на частоте ВОГ: $l' \sim 1/K$ (K – соответствующий коэффициент поглощения). Отсюда можно сделать вывод о том, что оптическая нелинейность керамики $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ не более чем на порядок меньше соответствующего значения в типичном сегнетоэлектрике – титанате бария. В то же время оптическая нелинейность centrosymmetric материалов обычно на три – четыре порядка меньше соответствующих значений для ацентричных кристаллов.

Такой факт можно объяснить либо возникновением при $T \lesssim 100^\circ\text{C}$ ацентричных кластеров, либо вообще отсутствием центра инверсии в группе симметрии исследуемой керамики при комнатной температуре. Последний вывод не соответствует имеющимся литературным данным о структуре $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$, согласно которым пространственная группа симметрии для этого материала при комнатной температуре есть D_{4h}^{17} ; вид элементарной ячейки в этом случае соответствует неполярной структуре. Отметим, что кристалл La_2CuO_4 при температурах $T > T_c = 248^\circ\text{C}$ описывается такой же группой симметрии (D_{4h}^{17}); ниже этой температуры реализуется орторомбическая фаза с группой симметрии D_{2h}^{18} или C_{2v}^{18} . Последний случай соответствует полярной группе. При этом спонтанная поляризация направлена вдоль оси c , т.е. перпендикулярно связям $\text{Cu} - \text{O} - \text{Cu}$, вдоль которых осуществляется металлизация. В связи с этим можно предположить, что в керамике $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ при $T \leq 100^\circ\text{C}$ возникают области полярной фазы с группой симметрии C_{2v}^{18} или какой-либо другой полярной группой, редуцируемой при фазовом превращении из неполярной группы D_{4h}^{17} в результате смещения ионов вдоль полярной оси c . Исходя из интенсивности наблюдаемого сигнала ВОГ, можно сделать заключение, что относительный объем полярной фазы не превышает 5% при комнатной температуре.

На образцах $\text{La}_{1,8}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$ нами также наблюдался излом в температурной зависимости сопротивления при температурах $T \sim 140\text{K}$. Это явление может быть связано с переходом основной части образца в полярную орторомбическую фазу. Появление зародышей этой фазы при более высоких температурах может вызываться неоднородным распределением

нием стронция по образцу (напомним, что в соединении La_2SrO_4 такой переход имеет место при 248°C). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о необходимости уточнения группы симметрии и фазового состава керамики $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_{0,2}\text{CuO}_4$.

Интересен вопрос об установлении возможной взаимосвязи между эффектом высокотемпературной сверхпроводимости и сегнетоэлектрическими явлениями. Реализация нескольких фазовых состояний, в частности, полярно-упорядоченного, в кристаллах семейства $(\text{La}_x\text{Sr}_{1-x})_2\text{CuO}_4$ свидетельствует о лабильности кристаллических решеток этого семейства относительно движений вдоль оси c . Соответственно в колебательном спектре кристалла при этом следует ожидать присутствия низкочастотных оптических мод или релаксационного континуума, относящихся к A_1 -типу симметрии ниже точки перехода. При условии сильного резонансного взаимодействия таких мод с коллективными электронными возбуждениями, ответственными за сверхпроводимость, должно происходить увеличение температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , что и может служить объяснением аномального повышения T_c в обсуждаемых материалах.

Литература

1. *Chu C.W., Hor P.H., Meng R.L., Cao L., Huang Z.J., Wang Y.Q.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 405.
2. *Cava R.J., Van Dever R.B., Batlogg B., Rietman E.A.* Phys. Rev. Lett., 1987, 58, 408.
3. *Шаплыгин И.С., Кахан Б.Г., Лазарев В.Б.* Журнал неорганической химии, 1979, 24, 1478.
4. *Singh K.K., Ganguly P., Goodenough J.B.* J. of Solid State Chem., 1984, 52, 254.
5. *Агальцов А.М., Горелик В.С., Моисеенко В.Н.* Краткие сообщения по физике, ФИАН СССР, 1985, № 5, 49.
6. *В.С.Горелик.* Труды ФИАН СССР, 1982, 132, 15.
7. *В.С.Горелик.* Труды ФИАН СССР, 1987, 180, 87.