

ВТОРАЯ ОПТИЧЕСКАЯ ГАРМОНИКА В СВЕРХПРОВОДЯЩИХ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ КЕРАМИКАХ

Н. В. Аншукова, Р. Балтрамеюнас, М. А. Васильева, А. И. Головашкин,
В. С. Горелик, В. Гульбинас, К. В. Крайская, А. П. Русаков, Л. И. Иванова

Приводятся экспериментальные данные для ряда сверхпроводящих керамик и сегнетоэлектрической керамики титаната бария об относительных интенсивностях второй оптической гармоники, наблюдаемой в отраженном свете при возбуждении пикосекундными лазерными импульсами.

Важным свойством высокотемпературных сверхпроводников, синтезированных в последние годы, является близость их структуры к типу перовскита, характерному для большой группы сегнетоэлектрических кристаллов. Этот факт представляет большой интерес с точки зрения установления возможной взаимосвязи между явлениями высокотемпературной сверхпроводимости и сегнетоэлектричества [1-3].

Сегнетоэлектрический фазовый переход характеризуется образованием полярных ацентричных структур. Поэтому представляет интерес информация о возможном наличии в сверхпроводящих перовскито-подобных образцах кристаллической фазы с ацентричной решеткой. Весьма чувствительным к переходам между фазами с центросимметричной и ацентричной кристаллической решеткой является метод второй оптической гармоники (ВОГ).

В работе [4] впервые сообщалось о наблюдении сравнительно интенсивного сигнала ВОГ в высокотемпературной сверхпроводящей керамике. Аналогичный результат получили авторы работы [5], изучавшие нелинейно-оптические свойства сверхпроводящих тонких пленок на основе высокотемпературных сверхпроводников La-Ba-Cu-O, La-Sr-Cu-O и Y-Ba-Cu-O.

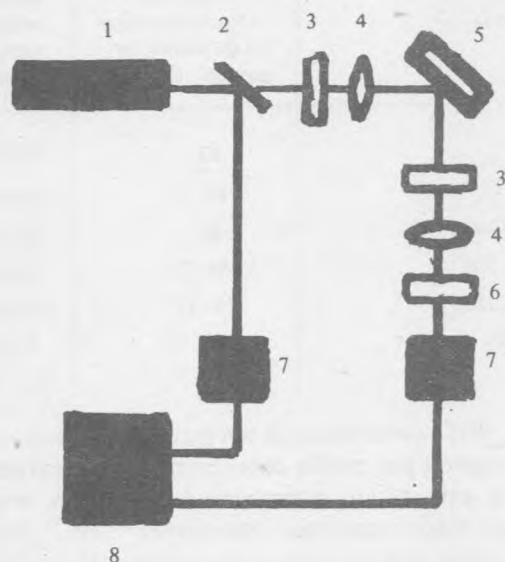


Рис. 1. Общая схема установки для наблюдения ВОГ в отраженном свете от поверхности сверхпроводящих керамик при возбуждении пикосекундным лазером: 1 - лазер, 2 - оптический делитель, 3 - абсорбционный светофильтр, 4 - конденсор, 5 - образец, 6 - нейтральный светофильтр, 7 - ФЭУ, 8 - система регистрации.

В настоящей работе проведено сравнение эффективности ВОГ для более широкого класса высокотемпературных сверхпроводников, включающего материалы со структурой, существенно более сложной, чем у исходных перовскитов, и сверхпроводящую керамику типа $Ba_{1-x}K_xBiO_3$, близкую по структуре к перовскитоподобным сегнетоэлектрикам.

Для возбуждения ВОГ использовался импульсный пикосекундный лазер на неодимовом стекле с пассивной синхронизацией мод. Излучение лазера (длина волны 1,06 мкм, длительность импульса 5 пс, частота повторения 1 Гц, энергия в импульсе 1 мДж) направлялось на полированную поверхность образца под углом 45° и фокусировалось на ней в виде пятна диаметром ~ 1 мм. Часть излучения до падения на образец ответвлялась в систему регистрации. Излучение ВОГ (0,53 мкм) наблюдалось в направлении зеркального отражения и выделялось из отраженного от поверхности пучка при помощи абсорбционного светофильтра. Это излучение регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-106. Сбор и обработка данных осуществлялись на автоматизированном комплексе на базе аппаратуры в стандарте КАМАК и ДВК-3. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

Измерялась величина ВОГ по отношению к интенсивности падающего излучения. Измерения проводились при комнатной температуре. Точность измерения интенсивности ВОГ составляла около 40%.

Изучались керамические образцы, проявляющие сверхпроводящие свойства при различных температурах: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (92 К), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (85 К), $La_{1,85}Sr_{0,15}CuO_4$ (36 К), $La_{1,83}Ba_{0,17}CuO_4$ (34–27 К), $Ba_{0,625}K_{0,375}BiO_3$ (29–27 К), $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$ (27 К), а также сегнетоэлектрическая керамика $BaTiO_3$.

Приготовление керамик осуществлялось по известной методике с проведением твердотельных реакций между оксидами отдельных металлов. Образцы $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ были получены с применением нитратной технологии.

Полученные данные были пронормированы на значения ВОГ для керамики титаната бария и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Относительные интенсивности ВОГ сверхпроводящих керамик в отраженном свете

Состав вещества	Температура сверхпроводящего фазового перехода, К	Отношение интенсивностей ВОГ керамика/титанат бария
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	92	$0,020 \cdot 10^{-6}$
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$	85	$0,010 \cdot 10^{-6}$
$La_{0,85}Sr_{0,15}CuO_4$	36	$0,150 \cdot 10^{-6}$
$La_{1,83}Ba_{0,17}CuO_4$	34–27	$0,005 \cdot 10^{-6}$
$Ba_{0,625}K_{0,375}BiO_3$	29–27	$0,0150 \cdot 10^{-6}$
$Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$	27	$0,200 \cdot 10^{-6}$
$BaTiO_3$		1

Из таблицы видно, что сигнал ВОГ, наблюдаемый в керамиках высокотемпературных сверхпроводников, оказывается более чем в миллион раз слабее соответствующего сигнала в керамике титаната бария. Это не согласуется с результатами работы [4], в которой установлено, что при возбуждении лазером на парах меди ($\lambda = 0,578$ мкм) аналогичное отношение составляет $\sim 10^{-2}$. Такой факт однако легко объяснить, если учесть, что при возбуждении инфракрасным излучением ($\lambda = 1,06$ мкм) ВОГ попадает в область прозрачности (0,53 мкм) керамики $BaTiO_3$. При этом объем вещества, генерирующего ВОГ, существенно больше, чем при возбуждении линией генерации медного лазера ($\lambda = 0,578$ мкм), когда ВОГ ($\lambda = 0,289$ мкм) возникает лишь в тонком приповерхностном слое толщиной $\sim 10^3$ Å.

Из табл. 1 следует, что наибольшие по величине сигналы ВОГ наблюдаются для перовскитоподобных керамик $Ba_{0,6}K_{0,4}BiO_3$, а также для структуры слоистого перовскита $La_{0,85}Sr_{0,15}CuO_4$. Последний результат согласуется с данными работы [4], полученными при возбуждении квазинепрерывным лазером на парах меди.

Было выполнено также сравнение интенсивности ВОГ в обсуждаемых сверхпроводящих керамиках с интенсивностью сигнала ВОГ в centrosymmetric структуре кристалла кремния. Интенсивность ВОГ в кремнии оказалась более чем на порядок ниже, чем в сверхпроводящих керамиках.

Исследования комбинационного рассеяния света в перовскитоподобных сверхпроводниках $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$ и $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ [6, 7] показали, что их структура отличается от кубической (пространственная группа O_h^1) и характеризуется удвоением объема ячейки за счет поворота кислородных октаэдров в смежных ячейках. Реальная структура таких сверхпроводников относится к тетрагональной (группа D_{4h}^{1g}) или к орторомбической (группа D_{2h}^{2g}) сингониям и характеризуется присутствием центра симметрии. Тетрагональная структура при этом полностью изоморфна структуре кристалла $SrTiO_3$, известного как квантовый сегнетоэлектрик. Характерной особенностью такого рода кристаллов является нестабильность их кристаллической решетки при низких температурах относительно полярных искажений вдоль одной из псевдокубических осей, сопровождающаяся появлением "динамических" сегнетоэлектрических кластеров. Такие кластеры могут стать статическими при наличии примесей или дефектов в кристалле. Наличие таких кластеров в $SrTiO_3$ выявляется по возрастанию интенсивности второй оптической гармоники; интенсивность ВОГ в $SrTiO_3$ увеличивается с понижением температуры кристалла, что свидетельствует о "замораживании" сегнетоэлектрических кластеров на несовершенствах кристаллической решетки при низких температурах.

Естественно предположить, что в обсуждаемых перовскитоподобных сверхпроводниках также имеет место нестабильность кристаллической решетки относительно полярных флуктуаций. Это может приводить к появлению в матрице основного centrosymmetric кристалла, проявляющего металлическую проводимость, микроскопических сегнетоэлектрических кластеров, характеризующихся ацентричной кристаллической структурой, что приводит к возрастанию эффективности ВОГ в реальных сверхпроводящих керамиках рассматриваемого типа по сравнению с типичными centrosymmetric структурами.

Таким образом, экспериментально показано, что эффективность ВОГ в перовскитоподобных сверхпроводящих керамиках может более чем на порядок превышать соответствующую интенсивность в centrosymmetric кристаллах. Такие особенности объясняются нестабильностью кристаллической решетки перовскитоподобных сверхпроводников относительно полярных смещений и присутствием сегнетоэлектрических ацентричных кластеров в centrosymmetric матрице вблизи дефектов кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гинзбург В. Л. Труды ФИАН, **180**, 3 (1987).
2. Lefkowitz I., Bloomfields P. E. *Ferroelectrics*, **51**, 173 (1984).
3. Головашкин А. И., Горелик В. С. Препринт ФИАН № 62, М., 1989.
4. Головашкин А. И. и др. Письма в ЖЭТФ, **46**, 155 (1987).
5. Ахманов С. А. и др. Препринт МГУ № 37, М., 1987.
6. Suga I. et al. *Phys. Rev. Let.*, **55**, 426 (1985).
7. Anshukova N. A. et al. XIX European Congress on Molecular Spectroscopy. Dresden, GDR. Abstracts of lectures and poster contributions, p. 257 (1989).

Поступила в редакцию 10 октября 1989 г.