

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А. Ф. ИОФФЕ

---

На правах рукописи

Павлов Виктор Владимирович

**НЕЛИНЕЙНЫЕ МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ  
В КРИСТАЛЛАХ И ПЛЕНКАХ**

(специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния)

Диссертация  
на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Санкт - Петербург

2006

## Оглавление

	Стр.
Основные обозначения и сокращения	6
ВВЕДЕНИЕ	7
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ: ИСТОРИЧЕСКИЙ АСПЕКТ, ОБЩАЯ ФЕНОМЕНОЛОГИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ НЕЛИ- НЕЙНЫХ ЯВЛЕНИЙ И ТИПОВ СТРУКТУР	21
1.1. Общее феноменологическое описание генерации второй оптиче- ской гармоники . . . . .	27
1.2. Классификация кристаллических структур для наблюдения ГВГ	32
1.2.1. Нецентросимметричная кристаллографическая структура без магнитного порядка . . . . .	32
1.2.2. Нецентросимметричная кристаллографическая структура и центросимметричный магнитный порядок . . . . .	34
1.2.3. Нецентросимметричная кристаллографическая структура и нецентросимметричный магнитный порядок . . . . .	35
1.2.4. Центросимметричная кристаллографическая структура и цен- тросимметричный магнитный порядок . . . . .	36
1.3. Выводы по Главе 1 . . . . .	37
Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗ- ЦОВ	38
2.1. Экспериментальные установки для изучения генерации оптиче- ских гармоник . . . . .	38

2.1.1.	Экспериментальная установка для изучения ГВГ с использованием фемтосекундного лазера . . . . .	38
2.1.2.	Экспериментальная установка для изучения спектров оптических гармоник с использованием наносекундного лазера . . . . .	40
2.2.	Основные физические свойства кристаллов, приготовление образцов . . . . .	44
2.2.1.	Кристаллографические, магнитные и оптические свойства ферритов-гранатов . . . . .	44
2.2.2.	Физические свойства MnAs и приготовление образцов гетероструктур CaF <sub>2</sub> /MnAs/Si(111) . . . . .	53
2.2.3.	Физические свойства гадолиниевого ферробората GdFe <sub>3</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> . . . . .	56
2.2.4.	Физические свойства редкоземельных манганитов RMnO <sub>3</sub> . . . . .	59
2.2.5.	Кристаллографические и магнитные свойства антиферромагнетиков CoO, NiO и KNiF <sub>3</sub> . . . . .	66
2.2.6.	Образцы GaAs, CdTe и (Cd,Mn)Te . . . . .	69
2.3.	Выводы по Главе 2 . . . . .	70
Глава 3. НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, МЕТОД ВРАЩАТЕЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИИ		71
3.1.	Генерация оптических гармоник в пленках магнитных гранатов . . . . .	71
3.1.1.	Феноменологическое описание генерации второй и третьей оптических гармоник в пленках ферритов-гранатов . . . . .	71
3.1.2.	Вращательная анизотропия ГВГ в пленках ферритов-гранатов . . . . .	72
3.1.3.	Экспериментальные результаты по ГВГ в пленках гранатов и их обсуждение . . . . .	81
3.1.4.	Нелинейные магнитооптические эффекты в продольной геометрии . . . . .	94

3.1.5.	Влияние температуры и магнитного поля на ГВГ в пленках магнитных гранатов . . . . .	108
3.1.6.	Спектральные зависимости ГВГ и ГТГ в пленках ферритов-гранатов . . . . .	110
3.2.	Генерация второй оптической гармоники в гетероструктурах ферромагнетик-полупроводник $MnAs/Si$ . . . . .	117
3.2.1.	Феноменологическое описание нелинейных оптических эффектов в гетероструктурах $CaF_2/MnAs/Si(111)$ . . . . .	117
3.2.2.	Результаты по ГВГ в гетероструктурах $CaF_2/MnAs/Si(111)$ .	120
3.3.	Генерация второй оптической гармоники в гадолиниевом ферроборате $GdFe_3(BO_3)_4$ . . . . .	130
3.4.	Выводы по Главе 3 . . . . .	133
Глава 4.	НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ, ЭЛЕКТРОДИПОЛЬНЫЙ И МАГНИТОДИПОЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМЫ	137
4.1.	Генерация второй оптической гармоники в сегнетоэлектриках-антиферромагнетиках $RMnO_3$ . . . . .	137
4.1.1.	Феноменология ГВГ в редкоземельных манганитах $RMnO_3$ .	137
4.1.2.	Результаты по ГВГ в гексагональных манганитах и их обсуждение . . . . .	138
4.1.3.	Визуализация $180^\circ$ антиферромагнитных доменов методом ГВГ	149
4.1.4.	ГВГ в области реориентационных фазовых переходов в $RMnO_3$	152
4.1.5.	Определение магнитных пространственных групп гексагональных манганитов $RMnO_3$ методом ГВГ . . . . .	154
4.2.	Генерация второй оптической гармоники в centrosymmetric антиферромагнетиках $CoO$ , $NiO$ и $KNiF_3$ . . . . .	158

4.2.1.	Сравнение спектров ГВГ и линейного поглощения в $\text{CoO}$ , $\text{NiO}$ и $\text{KNiF}_3$ . . . . .	158
4.2.2.	Температурная зависимость интенсивности ГВГ в $\text{NiO}$ . . . . .	159
4.2.3.	Обсуждение результатов по ГВГ в centrosymmetric антиферромагнетиках $\text{CoO}$ , $\text{NiO}$ и $\text{KNiF}_3$ . . . . .	164
4.2.4.	Вращательная анизотропия ГВГ и визуализация доменных состояний . . . . .	168
4.3.	Выводы по Главе 4 . . . . .	173
Глава 5. НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИА- И ПАРАМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ, ОРБИТАЛЬНОЕ И СПИНОВОЕ КВАНТОВАНИЕ		176
5.1.	Индукцированная магнитным полем ГВГ в диамагнитных полупроводниках $\text{GaAs}$ и $\text{CdTe}$ : механизм орбитального квантования	177
5.1.1.	Экспериментальные результаты по ГВГ в диамагнитных полупроводниках $\text{GaAs}$ и $\text{CdTe}$ . . . . .	178
5.1.2.	Обсуждение результатов по ГВГ в $\text{GaAs}$ и $\text{CdTe}$ . . . . .	183
5.2.	Индукцированная магнитным полем ГВГ в парамагнитном полупроводнике $(\text{Cd},\text{Mn})\text{Te}$ : механизм спинового квантования . . . . .	186
5.2.1.	Экспериментальные результаты по ГВГ в парамагнитном полупроводнике $(\text{Cd},\text{Mn})\text{Te}$ . . . . .	186
5.2.2.	Обсуждение результатов по ГВГ в $(\text{Cd},\text{Mn})\text{Te}$ . . . . .	190
5.3.	Выводы по Главе 5 . . . . .	193
ЗАКЛЮЧЕНИЕ		195
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ		198
Публикации по теме диссертации		225

## Основные обозначения и сокращения

ГВГ/ГТГ	генерация второй/третьей гармоники
ЭД	электрический диполь
МД	магнитный диполь
КД	квадруполь
ОПГ	оптический параметрический генератор
Т. Г.	точечная группа
П. Г.	пространственная группа
R	редкоземельный элемент
$\omega$	круговая частота
$\varepsilon_{ij}$	тензор диэлектрической проницаемости
$\chi_{ijk}^{(2)}$	тензор нелинейной восприимчивости третьего ранга
$\chi_{ijkl}^{(3)}$	тензор нелинейной восприимчивости четвертого ранга
$E(\omega), H(\omega)$	электрическое, магнитное поле на частоте $\omega$
$I(\omega)$	интенсивность электромагнитной волны на частоте $\omega$
$P(2\omega)$	нелинейная поляризация на частоте $2\omega$
$M(2\omega)$	нелинейная намагниченность на частоте $2\omega$
$\hat{Q}(2\omega)$	нелинейный электрический квадрупольный момент на частоте $2\omega$
$i$ -тип	тип нелинейной восприимчивости, независимой от магнитного порядка
$c$ -тип	тип нелинейной восприимчивости, зависящей от магнитного порядка
$\varphi$	угол поворота кристалла в методе вращательной анизотропии
YAG	иттрий-алюминиевый гранат
YIG	железо-иттриевый гранат
GGG, SGGG	гадолиний-галлиевый гранат, сложнозамещенный GGG

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение физических свойств магнитоупорядоченных соединений является одним из основных направлений современной физики твердого тела. Это обусловлено как фундаментальными научными проблемами магнетизма, так и широким использованием магнитных материалов в технике. Большое внимание уделяется оптическим исследованиям магнитоупорядоченных кристаллов. За последние десятилетия выполнен большой объем работ по линейной оптической спектроскопии магнетиков, магнитооптическим явлениям при отражении и прохождении света. Тем не менее, в магнитооптических исследованиях кристаллических соединений и структур остается значительный круг проблем, которые не были решены в прошлом. Эта область исследований включает нелинейные оптические явления, связанные с магнитоупорядоченным состоянием вещества или внешним магнитным полем.

Одними из наиболее значительных событий прошлого века явились открытие принципов генерации и усиления излучения квантовыми системами и создание квантовых генераторов — мазеров — советскими физиками Басовым и Прохоровым и, одновременно, американским физиком Таунсом в 1954 году, получивших за это Нобелевскую премию по физике в 1964 году. Дальнейшие работы, связанные с разработкой принципов когерентного излучения, привели к созданию в 1960 году первого лазера на основе рубина  $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$  американским физиком Мэйманом. Изобретение лазеров, излучение которых обладает высокой интенсивностью, монохроматичностью и малой расходимостью луча, в дальнейшем коренным образом повлияло на развитие мировой науки и техники. Появление генераторов когерентного излучения определило бурное последующее развитие нелинейной оптики, получившей новые мощные источники света. Так, использование лазера

на основе рубина позволило Франкену с соавторами в 1961 году впервые исследовать генерацию второй оптической гармоники (ГВГ) в кварце [1], а Бассу с соавторами в 1962 году исследовать нелинейные эффекты оптического смешивания [2] и выпрямления [3]. Впоследствии было открыто множество нелинейных оптических явлений, которые нашли описание во многих монографиях и сборниках, посвященных нелинейной оптике. Лишь некоторые книги из этого большого числа приводятся в списке литературы к настоящей диссертации [4–14].

Нелинейные оптические явления играют важную роль в современной физике и технике, поскольку они используются в квантовых приборах, работающих на основе оптического параметрического преобразования света, генерации суммарной и разностной частот. Генерации второй оптической гармоники является частным случаем генерации суммарной частоты. Со времени обнаружения это явление изучалось в большом числе материалов. Значительные усилия были направлены на синтез и создание новых кристаллов и структур, обладающих большими оптическими нелинейностями. В ходе исследований в этом направлении был найден целый класс нецентросимметричных кристаллов с большими величинами нелинейных оптических коэффициентов. Можно отметить ряд соединений из этого класса, нашедших наибольшее практическое применение:  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP),  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР),  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (ВВО)  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{LiIO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ . Принципы измерения абсолютных величин нелинейных оптических восприимчивостей второго порядка и их значения для основных нелинейных диэлектриков и полупроводников можно найти в обзорной работе [15].

Генерация второй оптической гармоники является нелинейным процессом второго порядка, что обуславливает важные характеристики метода исследований конденсированного состояния вещества, основанного на использовании данного оптического процесса. Нелинейная спектроскопия с

использованием этого метода позволяет получать принципиально новую информацию при изучении твердых тел по сравнению с исследованиями линейными оптическими методами. Это связано с различием правил отбора для однофотонных и многофотонных процессов. Чем более высок порядок процесса взаимодействия излучения с веществом, тем более детальную информацию можно получить об электронной, кристаллической и магнитной структурах.

Другой важной особенностью метода ГВГ является его высокая чувствительность к состоянию поверхности и межфазных областей (интерфейсов) для объемных, пленочных и композитных материалов, что обусловлено простым симметричным правилом. А именно, ГВГ в электродипольном приближении может возникать только в нецентросимметричных областях материалов, т. е. там, где нарушена операция пространственной инверсии  $I$ . Это определяет широкое использование ГВГ при исследовании свойств поверхности и интерфейсов центросимметричных материалов. На поверхности или в области контакта двух фаз происходит образование тонкого слоя с возникновением поверхностной энергии, натяжения, электрического потенциала и других специфических поверхностных свойств, приводящих к нарушению операции симметрии  $I$ .

Возникновение магнитного порядка в твердом теле может быть описано как нарушение операции обращения времени  $R$ . Это приводит к появлению линейных магнитооптических явлений, таких как эффект Фарадея при прохождении света через среду и эффект Керра при отражении света от поверхности [16, 17]. В случае нелинейной оптики, эффекты четного порядка, к которым относится ГВГ, могут быть разрешены в электродипольном приближении только при нарушении операции пространственной инверсии  $I$ . Появление магнитного порядка в нецентросимметричной среде приводит к возникновению нового вклада в ГВГ, индуцированного магнитным парамет-

ром порядка. Существование такого вклада было впервые зафиксировано в экспериментах при отражении света от поверхности кристалла железа Fe(110) [18], мультислойной металлической структуры Co/Au [19] и кристалла гейслеровского сплава PtMnSb(111) [20]. Таким образом, нарушение операций симметрии  $R$  и  $I$  в кристаллах или твердотельных структурах может приводить к новым нелинейным оптическим явлениям. Одновременное нарушение операций симметрии  $R$  и  $I$  в магнитоупорядоченной фазе наблюдается в линейных магнитоэлектриках. Это приводит к появлению нового спининдуцированного вклада в ГВГ, который был впервые обнаружен в кристалле  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ниже температуры Нееля  $T_N = 307 \text{ K}$  [21].

### Актуальность темы

С начала девяностых годов прошлого века наблюдается возрастающий интерес к нелинейным оптическим процессам в магнитоупорядоченных кристаллах, тонких пленках и наноструктурах [14, 22–26]. Это привело фактически к формированию нового научного направления в физике твердого тела, связанного с изучением нелинейных магнитооптических явлений. Одной из причин этого послужило достаточно широкое использование лазерных генераторов ультракоротких световых импульсов с длительностью 100 fs и менее. С помощью таких лазеров появилась возможность изучать ГВГ от поверхностных и интерфейсных областей тонких магнитных пленок, обладающих centrosymmetric структурой. В силу высокой пиковой интенсивности фемтосекундных световых импульсов стало возможным использование небольших мощностей зондирования для магнитных поверхностей и интерфейсов, имеющих малые величины оптических нелинейностей второго порядка. Метод ГВГ позволил проводить неразрушающие измерения материалов, в том числе в процессе роста в сверхвысоковакуумных камерах (*in situ*). При этом стало возможным получение новой важной информации о нелинейных оптических, морфологических и магнитных свойствах поверхности и интерфейсов различных соединений и структур.

Применение перестраиваемых импульсных лазеров и оптических параметрических генераторов позволяет эффективно использовать спектроскопические возможности генерации второй оптической гармоники. Метод ГВГ позволяет зондировать электронные состояния, находящиеся по энергии как в области  $d-d$  переходов внутри незаполненной оболочки, так и в области фундаментального поглощения и потому являющиеся труднодоступными для линейных оптических методик. Достаточно уникальными характеристиками метода ГВГ являются возможность определения типа магнитного порядка в сложных антиферромагнитных структурах, установление их

точечных и пространственных магнитных групп и визуализация  $180^\circ$  доменов, неразличимых методами линейной оптики. Т. о., этот метод позволяет получать новую фундаментальную информацию об электронных и магнитных структурах твердых тел, получение которой другими методами затруднительно или невозможно.

Цель диссертационной работы — экспериментальное исследование и выявление физических механизмов новых нелинейных магнитооптических явлений в магнитоупорядоченных диэлектриках, пленочных структурах, диа- и парамагнитных полупроводниках. В качестве объектов исследования были выбраны следующие объемные кристаллы и пленочные структуры: редкоземельные гексагональные манганиты  $RMnO_3$  ( $R = Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb$  и  $Lu$ ), антиферромагнетики  $CoO, NiO$  и  $KNiF_3$ , гадолиниевый ферроборат  $GdFe_3(BO_3)_4$ , полупроводники  $GaAs, CdTe$  и  $(Cd,Mn)Te$ , редкоземельные пленки ферритов-гранатов и эпитаксиальные пленки  $MnAs$  на поверхности кремния.

В рамках цели диссертационной работы были сформулированы конкретные задачи, связанные с исследованием актуальных как с точки зрения фундаментальных свойств, так и в прикладном аспекте объектов на каждом этапе выполнения работы. Эти задачи определяются состоянием проблемы и описаны в соответствующих главах диссертации для каждого класса исследованных материалов.

Научная новизна работы заключается в решении поставленных задач, а именно:

1. Исследование новых нелинейных магнитооптических явлений в пленочных материалах, обладающих спонтанной намагниченностью; изучение температурных, спектральных и полевых зависимостей индуцированной намагниченностью вклада в ГВГ; развитие метода вращательной анизотро-

пии интенсивности ГВГ и его использование для исследования анизотропных свойств магнитного и кристаллографического вкладов в нелинейный оптический сигнал, разделения двух этих типов оптических нелинейностей и установления роли нелинейной оптической интерференции; выявление таких явлений, как нелинейное оптическое вращение и магнитный дихроизм.

2. Изучение спектральных характеристик, температурного поведения и анизотропных свойств оптических нелинейностей нового типа в антиферромагнитно упорядоченных кристаллах; установление роли электродипольного и магнитодипольного механизмов для формирования таких нелинейностей; изучение магнитных фазовых переходов в данном классе материалов.

3. Изучение сложных неколлинеарных магнитных структур в редкоземельных манганитах  $RMnO_3$  ( $R = Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb$  и  $Lu$ ) методом ГВГ, установление характера антиферромагнитного упорядочения ионов трехвалентного марганца  $Mn^{3+}$ , определение точечных и пространственных магнитных групп этих соединений; визуализация антиферромагнитных доменных состояний нелинейным оптическим методом.

4. Исследование индуцированных магнитным полем вкладов в генерацию второй оптической гармоники в модельных диа- и парамагнитных полупроводниках  $GaAs$ ,  $CdTe$  и  $(Cd,Mn)Te$ ; изучение индуцированных полем нелинейностей в широком интервале температур и магнитных полей; установление роли орбитального и спинового квантования для формирования таких нелинейностей; выявление роли других возможных механизмов оптических нелинейностей, отличных от электродипольного механизма.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Обнаружен объемный, индуцированный намагниченностью вклад в генерацию второй оптической гармоники в эпитаксиальных пленках ферритов-гранатов [96, 97, 106, 131]. Установлены возможные типы ани-

зотропии интенсивности ГВГ в пленках гранатов с различной кристаллографической ориентацией. На основе метода вращательной анизотропии проведено разделение магнитного и кристаллографического вкладов в ГВГ. Обнаружены новые нелинейные магнитооптические явления в пленках ферритов-гранатов – нелинейное оптическое вращение и магнитный дихроизм, которые являются линейными функциями намагниченности [96, 97, 106]. Показано, что новые явления связаны с проявлением интерференции кристаллографического и индуцированного намагниченностью вкладов в электрическую поляризацию на удвоенной частоте. Проведен подробный феноменологический анализ наблюдаемых оптических явлений [106].

2. Методом ГВГ в редкоземельных гексагональных манганитах  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  и  $\text{Lu}$ ) выявлены два типа оптических нелинейностей, которые однозначно связаны с сегнетоэлектрическим и антиферромагнитным параметрами порядка. Вклады в ГВГ, определяемые этими нелинейностями, характеризуются различными спектральными, поляризационными и температурными зависимостями. Определены  $d - d$  состояния ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в пятикратном бипирамидальном кислородном окружении, ответственные за наблюдаемые электронные переходы в сегнетоэлектрическом и антиферромагнитном спектрах ГВГ [100].

3. В редкоземельных манганитах  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  и  $\text{Lu}$ ) определены магнитные точечные группы методом ГВГ [101, 247]. Установлено, что спины  $\text{Mn}^{3+}$ , лежащие в базисной плоскости  $xy$ , могут иметь различную ориентацию по отношению к гексагональным осям  $x$  и  $y$  и могут поворачиваться при изменении температуры в зависимости от типа редкоземельного иона. В нескольких манганитах  $\text{RMnO}_3$  ниже температуры Нееля методом ГВГ наблюдались спонтанные реориентационные фазовые переходы, связанные с вращением спинов в плоскости  $xy$ .

4. Обнаружен сильный магнитодипольный вклад во вторую оптиче-

скую гармонику в centrosимметричных антиферромагнетиках NiO, CoO, KNiF<sub>3</sub> [120–123]. Установлено, что существенное усиление магнитодипольного вклада в ГВГ вызвано монофотонным резонансом в спектральной области первого  $d-d$  электронного перехода  ${}^3\Gamma_2^+ \rightarrow {}^3\Gamma_5^+$  (NiO, KNiF<sub>3</sub>) и  ${}^4\Gamma_4^+ \rightarrow {}^4\Gamma_5^+$  (CoO).

5. Впервые получены изображения доменных структур для антиферромагнетиков RMnO<sub>3</sub> [100, 101], NiO [120, 122, 245], связанных с магнитным параметром порядка. Т. о. продемонстрирована уникальная возможность метода генерации второй оптической гармоники для визуализации с высоким контрастом антиферромагнитных доменных состояний, не различимых методами линейной оптики.

6. Обнаружена индуцированная магнитным полем генерация второй оптической гармоники в диамагнитных полупроводниках GaAs и CdTe [87–89, 246]. Установлено, что механизм орбитального квантования с возникновением уровней Ландау является ответственным за наблюдаемое нелинейное магнитооптическое явление. Индуцированная нелинейная поляризация является линейной функцией магнитного поля. Индуцированный магнитным полем вклад в ГВГ обусловлен не только электродипольным вкладом в нелинейную поляризацию, но и в значительной мере — вкладом, связанным с нелинейной магнитооптической пространственной дисперсией. Наличие такого вклада доказано по исследованию анизотропии интенсивности ГВГ.

7. Обнаружена индуцированная магнитным полем генерация второй оптической гармоники в парамагнитных полупроводниках Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te с различной концентрацией ионов Mn<sup>2+</sup> ( $x = 0.03 - 0.28$ ) [86, 89]. Показано, что механизм спинового квантования является основным и связан с проявлением гигантского эффекта Зеемана. Полевая зависимость интенсивности ГВГ позволяет четко идентифицировать механизм спинового квантования

для парамагнитных полупроводников. Обнаружены линии в спектрах ГВГ, которые можно связать с переходами с изменением проекции суммарного углового момента на величину  $\pm 2$ . Т. о., продемонстрировано, что генерация второй оптической гармоники позволяет зондировать электронные переходы, которые являются невозбуждаемыми в линейных оптических процессах.

### Практическая ценность

– Продемонстрирован эффективный метод изучения нелинейных оптических явлений второго и более высоких порядков. Этот метод позволяет получать информацию о спектральных, температурных и полевых характеристиках оптических нелинейностей, разделять кристаллографический и индуцированный магнитным порядком или внешним магнитным полем нелинейные оптические вклады.

– Метод на основе генерации второй оптической гармоники позволяет определять сложные неколлинеарные антиферромагнитные структуры, проводить визуализацию различных доменных состояний, включая двойниковые кристаллографические структуры, сегнетоэлектрические, магнитные и антиферромагнитные домены.

– На основе феноменологического анализа получены аналитические выражения для вращательной анизотропии кристаллографического и магнитного вкладов в ГВГ для нескольких точечных групп кристаллов.

– Изучены нелинейные магнитооптические явления в мультиферроиках – гексагональных манганитах  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{In}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  и  $\text{Lu}$ ). Эти материалы сочетают сосуществование двух параметров порядка – сегнетоэлектрического и антиферромагнитного, что может быть использовано в новых нелинейных оптоэлектронных приборах. Исследована ГВГ в гетероструктурах магнетик-полупроводник  $\text{MnAs}/\text{Si}$ , которые могут быть перспективной основой для создания новых устройств магнитоэлектроники.

– Показано, что в гадолиниевом ферроборате  $GdFe_3(BO_3)_4$  имеется возможность достижения фазового синхронизма I-го типа для генерации второй гармоники. Это заключение о возможности фазового синхронизма в магнитном материале позволяет расширить исследования взаимодействий между магнитными и нелинейными оптическими свойствами.

#### Апробация диссертации

Результаты работы докладывались на семинарах в ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН, на заседаниях секции "Магнетизм" Научного совета РАН по проблеме "Физика конденсированных сред" в ИФП им. П. Л. Капицы РАН, семинарах Университетов Дортмунда (Германия), Неймегена (Нидерланды), на Международном семинаре "Нелинейная магнитооптика" (Берлин, Германия, 1995, Кардиф, Англия, 1999), Международном симпозиуме по магнитооптической записи (MORIS'1996) (Нордвикхут, Нидерланды, 1996), Международных конференциях по когерентной и нелинейной оптике (КиНО'1998, КиНО'2001) (Москва, Россия, 1998, Минск, Белоруссия, 2001), 43 Международной конференции по магнетизму и магнитным материалам (МММ'1998) (Майами, Флорида, США, 1998), 6 Японском/СНГ симпозиуме по сегнетоэлектричеству (JCBSF-6) (Токио, Япония, 1998), Тематических конференциях по нелинейной оптике интерфейсов (НОРТИ, 1998, 2001) (Берлин, Германия, 1998, Неймеген, Нидерланды, 2001), Международном совещании членов группы ИНТАС (INTAS) (Амерсфорт, Нидерланды, 1998), Международных симпозиумах "Наноструктуры: физика и технология" (С.-Петербург, Россия, 1999, 2006), Международной конференции по магнетикам (IEEE'1999 INTERMAG'1999) (Кионгжу, Корея, 1999), X Международной конференции по лазерной оптике (С.-Петербург, Россия, 2000), 8 Международной конференции по ферритам (ICF 8) (Киото, Япония, 2000), 18 Общей конференции по конденсированным средам

Европейского физического общества (СМD18-2000) (Монтро, Швейцария, 2000), Международных школах-семинарах "Новые магнитные материалы микроэлектроники"(НМММ)(Москва, Россия, 1996, 2000), Феофиловских симпозиумах по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Казань, Россия, 2001, Екатеринбург, Россия, 2004), Международной конференции по функциональным материалам (Крым, Украина, 2001), Объединенной конференции по физике (Гамбург, Германия, 2001), IV Международной конференции по явлениям магнитоэлектрических взаимодействий в кристаллах (MEIPIC-IV) (Новгород, Россия, 2001), IV Объединенной конференции по лазерам и электрооптике/Квантовой электронике и лазерным наукам (CLEO/IQEC 2002) (Москва, Россия, 2002), Московском международном симпозиуме по магнетизму (Москва, Россия, 2002), Евро-азиатском симпозиуме "Прогресс в магнетизме"(EASTMAG-2004) (Красноярск, Россия, 2004), Объединенной конференции по когерентной и нелинейной оптике/Лазерам, применениям и технологиям (ICONO/LAT 2005) (С.-Петербург, Россия, 2005), Конференции академического сообщества А. Гумбольдта - Технологии 21 века: биологические, физические, информационные и социальные аспекты (С.-Петербург, Россия, 2005).

В 2005 году цикл работ с общим названием "Исследование электронных и магнитных структур кристаллов методом второй оптической гармоники"был удостоен премии ФТИ им. А. Ф. Иоффе РАН.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Список литературы содержит 247 наименований. Отдельно дан список публикаций по теме диссертации, состоящий из 43 наименований. Объем диссертации составляет 231 страниц, включая 64 рисунка и 12 таблиц.

Первая глава имеет обзорный характер. В этой главе обобщены исторические сведения, связанные с изучением нелинейных оптических эффектов в результате нелинейностей второго порядка, в частности генерации второй оптической гармоники в магнитных материалах. Проведена классификация нелинейных эффектов и типов кристаллических и магнитных структур для их наблюдения. Описаны основные экспериментальные и теоретические результаты в объемных и пленочных материалах диэлектриков, полупроводников и металлов. Изложены фундаментальные аспекты взаимодействия электромагнитного излучения с веществом. Дана общая феноменология для нелинейных оптических явлений в соединениях с учетом магнитного и пьезоэлектрического параметров порядка и внешних магнитного и электрического полей.

Вторая глава посвящена методическим вопросам, физическим свойствам кристаллов и приготовлению образцов. В этой главе подробно описаны основные экспериментальные установки для исследования генерации второй оптической гармоники. Приведены важные сведения по кристаллографическим, магнитным и оптическим свойствам исследованных кристаллов и структур. Описаны методы приготовления образцов, приведены их основные параметры.

Третья глава посвящена изучению нелинейных оптических явлений в магнитных соединениях. Подробно описан метод вращательной анизотропии интенсивности генерации второй оптической гармоники. Данный метод позволяет выявить симметрию изучаемых кристаллических структур, провести разделение кристаллографического и магнитного вкладов в ГВГ. Метод вращательной анизотропии ГВГ был успешно использован для изучения нелинейных явлений в редкоземельных пленках ферритов-гранатов, в гетероструктурах  $MnAs/Si$  и гадолиниевом ферроборате  $GdFe_3(BO_3)_4$ .

В четвертой главе обсуждаются вопросы, связанные с нелинейными оптическими явлениями в антиферромагнетиках. Приведены экспериментальные данные по нелинейной спектроскопии редкоземельных гексагональных манганитов  $R\text{MnO}_3$ . Сосуществование двух типов параметров порядка в этих соединениях — сегнетоэлектрического и антиферромагнитного — обуславливает нелинейную оптическую восприимчивость нового типа. Управляемая интерференция вкладов в ГВГ, связанных с двумя параметрами порядка, позволила провести визуализацию  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов в системе  $R\text{MnO}_3$ . Нелинейная спектроскопия centrosymmetric антиферромагнетиков  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{KNiF}_3$  позволила выявить сильный магнитодипольный вклад в ГВГ. Показано, что трехфотонное резонансное усиление обуславливает большую величину наблюдаемых нелинейностей.

В пятой главе проведено исследование генерации второй оптической гармоники в диа- и парамагнитных полупроводниках во внешнем магнитном поле. Показано, что орбитальное квантование в магнитном поле является главным механизмом ГВГ в диамагнитных полупроводниках  $\text{GaAs}$  и  $\text{CdTe}$ , а спиновое квантование — основным механизмом ГВГ в парамагнитном полупроводнике  $(\text{Cd},\text{Mn})\text{Te}$  с большой концентрацией ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

В заключении обобщены основные результаты работы.

В диссертации нумерация рисунков, таблиц и формул дана для каждой главы отдельно, а литературы — единая для всего текста.

## Глава 1

**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ: ИСТОРИЧЕСКИЙ АСПЕКТ, ОБЩАЯ  
ФЕНОМЕНОЛОГИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ  
ЯВЛЕНИЙ И ТИПОВ СТРУКТУР**

Впервые генерация второй оптической гармоники была обнаружена в кристаллическом кварце [1]. Вскоре после этого появились первые теоретические работы, в которых был проведен анализ нелинейных оптических явлений, связанных с магнитным полем. В фундаментальной работе Першана [27] на основе феноменологического анализа были рассмотрены эффекты электродипольного, магнитодипольного и квадрупольного типов: линейные и квадратичные электрооптические эффекты, магнитооптические эффекты Керра и Фарадея, оптическая активность, нелинейные явления генерации оптических гармоник, оптического смешивания и выпрямления, обратный эффект Фарадея. Были выявлены важные симметричные свойства линейных и нелинейных оптических восприимчивостей. В работе Франкена с соавторами [28] приведена классификация линейных и нелинейных оптических явлений. Таблица 1.1 воспроизводит эту классификацию, где приведена хронология обнаружения оптических явлений. Следует отметить, что такие явления, как зависящий от интенсивности коэффициент преломления (в том числе оптический эффект Керра), индуцированная магнитным полем ГВГ, эффект оптического выпрямления — были обнаружены позднее. В данной диссертационной работе описывается в числе других явлений — индуцированная магнитным полем ГВГ в модельных полупроводниках. В работе Адлера [29] были получены выражения для нелинейных величин поляризации и тока в диэлектриках при оптическом возбуждении в результате решения уравнений Максвелла и использования теории возмущений. Произведено разделение нелинейного тока на составляющие электродиполь-

Таблица 1.1

Классификация линейных и нелинейных оптических явлений по работе [28]

		Lack of inversion symmetry required	Symmetric suffixes	Antisymmetric suffixes	Date of observation
$p_i^\omega = X_{ijk}^\omega E_j^\omega E_k^\omega$ + $iX_{ijk}^{\prime\omega} \hat{k}_j^\omega E_k^\omega$ + $X_{ijk}^{\prime\prime\omega} E_j^0 E_k^0 E_i^\omega$ + $X_{ijkl}^{\prime\prime\prime\omega} \epsilon_{jkm} B_m^\omega E_l^\omega$ + $X_{ijkl}^{\prime\prime\prime\prime\omega} E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega$ + $X_{ijkl}^{\prime\prime\prime\prime\prime\omega} B_j^0 B_k^0 E_l^\omega$	linear electro-optic effect	YES	$ik$		1893
	optical activity	YES		$ij$	1811
	Kerr effect and electric double refraction	NO	$(il), jk$		1875 1924
	Faraday and Voigt effects	NO	$(il)$	$jk$	1845 1902
	intensity-dependent refrac- tive index	NO	$(i)jkl$		Not yet observed
	Cotton–Mouton effect	NO	$(il), jk$		1907
$p_i^{2\omega} = X_{ijk}^{2\omega} E_j^\omega E_k^\omega$ + $iX_{ijk}^{\prime 2\omega} \hat{k}_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega$ + $X_{ijk}^{\prime\prime 2\omega} E_j^0 E_k^0 E_l^\omega$ + $X_{ijklm}^{2\omega} \epsilon_{jkn} B_n^0 E_l^\omega E_m^\omega$	second harmonic	YES	$jk$		1961 <sup>a</sup>
	magnetic dipole absorption and second-harmonic emis- sion	NO	$kl$		1962 <sup>bc</sup>
	electric-field-induced second harmonic	NO	$kl$		1962 <sup>b</sup>
	magnetic-field-induced second harmonic	YES	$lm$	$jk$	Not yet observed
$q_{ij}^{2\omega} = \eta_{ijk}^{2\omega} E_k^\omega E_l^\omega$	quadratic polarization	NO	$kl$		1962 <sup>bc</sup>
$p_i^{3\omega} = X_{ijk}^{3\omega} E_j^\omega E_k^\omega E_l^\omega$	third harmonic	NO	$jkl$		1962 <sup>b</sup>
$p_i^0 = X_{ijk}^0 E_j^\omega E_k^\omega$	dc effect	YES	$jk$		Not yet observed

ного, магнитодипольного и квадрупольного типов при использовании специальной калибровки электромагнитных потенциалов. В цикле работ Келиха и Заводного [30–33] дано феноменологическое описание оптических явлений, связанных с нелинейными магнитооптическими тензорами вида  $\widehat{\chi}^{eet}$ ,  $\widehat{\chi}^{eeet}$ ,  $\widehat{\chi}^{eeet}$ . Эти тензоры описывают множество явлений, включая генерацию оптических гармоник, суммарных и разностных частот, нелинейные изменения магнитооптического двупреломления и вращения плоскости поляризации света вследствие воздействия интенсивного света, оптическое выпрямление, влияние электрического и магнитного полей на комплексный показатель преломления при распространении света через среду. Приведены ненулевые компоненты этих тензоров для различных кристаллических классов. В работе Лайзеровича и Валляде [34] было впервые показано, что нарушение пространственной инверсии в кристаллах за счет магнитного порядка может приводить к электродипольному вкладу в ГВГ. Приведены точечные группы кристаллов, в которых такое явление может иметь место. Эти кристаллы относятся к хорошо известному классу соединений, обладающих линейным магнитоэлектрическим эффектом [35–37]. Лайзерович и Валляде на примере кристалла  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  показали возможность возникновения нового антиферромагнитного (АФМ) вклада в ГВГ [34].

В последующих теоретических работах был дан феноменологический анализ возможных нелинейных магнитооптических эффектов, связанных с генерацией оптических гармоник, суммарной и разностной частот. Магнитоиндуцированная ГВГ электродипольного типа была проанализирована для нескольких магнитных систем [38–41]. Для centrosymmetric сред в электродипольном приближении ГВГ разрешена только вблизи границ раздела сред (интерфейсов) и поверхности, где нарушается операция пространственной инверсии. Возможность влияния внешнего магнитного поля и спонтанной намагниченности на нелинейную оптическую поляризацию

для поверхности и интерфейсов объемных и слоистых магнитных сред обсуждалась в нескольких теоретических работах [42–46]. Новые проявления индуцированной намагниченностью ГВГ (другое название – нелинейный магнитооптический эффект Керра) были описаны в работах [47–50].

Почти три десятилетия со времени обнаружения ГВГ в кристаллическом кварце данный нелинейный метод не использовался для изучения магнитоупорядоченных материалов. Это связано с несколькими причинами. Одна из них – большинство магнитных материалов являются centrosymmetric, что запрещает ГВГ в электродипольном приближении. Другая причина – большинство магнитных материалов являются сильно поглощающими в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах, что сильно затрудняет наблюдение нелинейных оптических эффектов. По-видимому, первая попытка экспериментального исследования ГВГ, индуцированной магнитным порядком, была предпринята в неcentrosymmetric антиферромагнетике  $\text{BiFeO}_3$  [51, 52]. Однако не было достаточно убедительно доказано существование антиферромагнитного вклада в этом кристалле, т. к. основные изменения ГВГ наблюдались при температурах существенно ниже температуры Нееля [53]. О поиске магнитоиндуцированной ГВГ в пленках гранатов сообщалось в [54]. Наблюдавшиеся изменения оптического сигнала на удвоенной частоте были интерпретированы как проявление линейных магнитооптических эффектов. Определенный прорыв в экспериментальных исследованиях был сделан после работ по ГВГ при отражении света от поверхности магнитных кристаллов железа  $\text{Fe}(110)$  [18] и гейслеровского сплава  $\text{PtMnSb}(111)$  [20], от мультислойной металлической структуры  $\text{Co}/\text{Au}$  [19]. Наблюдалось изменение интенсивности сигналов ГВГ при изменении направления намагниченности за счет внешнего магнитного поля. Была фактически продемонстрирована возможность воздействия магнитной системы среды на процесс генерации второй оптической гармоники.

После этих экспериментальных работ метод магнитоиндуцированной ГВГ был успешно использован для изучения магнитных поверхностей, металлических мультислойных систем, поверхностей раздела разных фаз (интерфейсов) и гетерофазных структур, содержащих наночастицы [14, 24, 55–59]. В работе [60] было показано, что источником магнитоиндуцированной ГВГ является область, ограниченная шестью атомными слоями интерфейса в многослойной металлической пленке. Таким образом, была подтверждена высокая поверхностная чувствительность данной методики, что в комбинации с большим нелинейным магнитооптическим откликом [61], является неоспоримым преимуществом метода ГВГ, используемого для изучения магнитных поверхностей и интерфейсов. В дальнейшем было показано, что метод ГВГ может быть альтернативным методом для визуализации и изучения ферро- и ферритмагнитных доменов [24, 62–66].

Антиферромагнитный оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  стал первым кристаллом, в котором генерация второй оптической гармоники электродипольного типа наблюдалась вследствие потери центра инверсии в антиферромагнитной фазе [21]. Это наблюдение показало, что ГВГ является новым мощным инструментом для изучения антиферромагнитных материалов, в которых линейные магнитооптические эффекты, такие как эффект Фарадея или Керра, обращаются в нуль. В частности, это исследование открыло уникальную возможность для изучения антифазных  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов [67]. На рис. 1.1 показаны изображения антиферромагнитных доменов в кристалле  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , полученные методом ГВГ.

Спектры ГВГ в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , температурные изменения нелинейных вкладов, их зависимости от внешнего магнитного поля и топография антиферромагнитных доменов были предметом изучения в нескольких работах [68–72].

Магнитоиндуцированная ГВГ была также использована в методе зондирования и накачки для изучения сверхбыстрого временного поведения маг-

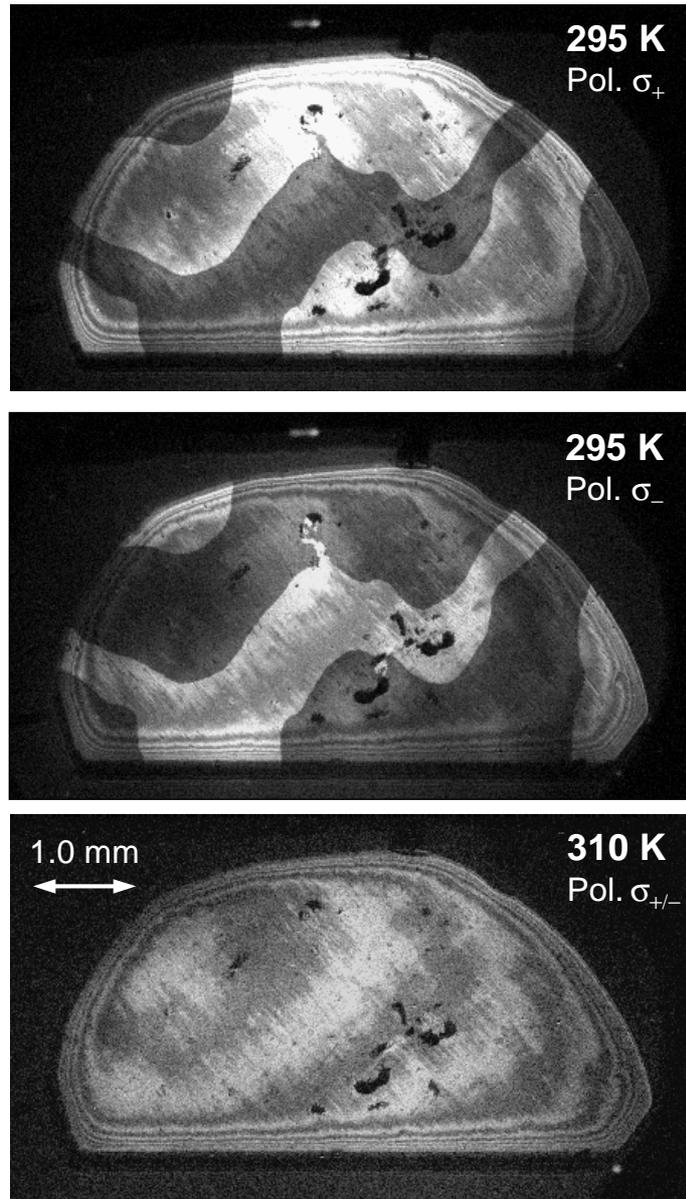


Рисунок 1.1. Изображения антиферромагнитных доменов в кристалле  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , экспонированных в свете второй оптической гармоники с 10 минутной выдержкой при температуре  $T < T_N$  (два верхних изображения) [67]. Нижнее изображение получено при температуре  $T > T_N$  – АФМ домены отсутствуют, наблюдаются лишь интерференционные полосы

нитоупорядоченных систем после возбуждения интенсивными ультракороткими лазерными импульсами [73–76]. В этих работах исследовалась неравновесная динамика магнитного параметра порядка. Следует отметить, что в таких экспериментах следует различать динамику, связанную с поведением магнитного параметра порядка, и другими сверхбыстрыми процессами, оказывающими влияние на магнитооптический отклик [77].

### 1.1. Общее феноменологическое описание генерации второй оптической гармоники

Электромагнитные волны, распространяющиеся через среду, возбуждают электрическую поляризацию  $\mathbf{P}$ , намагниченность  $\mathbf{M}$  или электрический квадрупольный момент  $\hat{\mathbf{Q}}$  на той частоте, которая является линейной комбинацией частот падающих волн. Возбуждаемые мультипольные моменты могут быть записаны как разложение в ряд относительно электрического  $\mathbf{E}$  и магнитного полей  $\mathbf{H}$  падающих световых волн:

$$\begin{aligned}\mathbf{P} &\propto \hat{\chi}^{ee} : \mathbf{E} + \hat{\chi}^{em} : \mathbf{H} + \hat{\chi}^{eee} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \hat{\chi}^{eem} : \mathbf{E}\mathbf{H} + \hat{\chi}^{emm} : \mathbf{H}\mathbf{H} + \dots, \\ \mathbf{M} &\propto \hat{\chi}^{me} : \mathbf{E} + \hat{\chi}^{mm} : \mathbf{H} + \hat{\chi}^{mee} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \hat{\chi}^{mem} : \mathbf{E}\mathbf{H} + \hat{\chi}^{mmm} : \mathbf{H}\mathbf{H} + \dots, \\ \hat{\mathbf{Q}} &\propto \hat{\chi}^{qe} : \mathbf{E} + \hat{\chi}^{qm} : \mathbf{H} + \hat{\chi}^{qee} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \hat{\chi}^{qem} : \mathbf{E}\mathbf{H} + \hat{\chi}^{qmm} : \mathbf{H}\mathbf{H} + \dots\end{aligned}\quad (1.1)$$

Для нахождения отклика среды на воздействие электромагнитных волн необходимо решить волновое уравнение вида:

$$\left(\Delta - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right) \mathbf{E} = \mathbf{S}, \quad (1.2)$$

где

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_P + \mathbf{S}_M + \mathbf{S}_Q = \mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} + \mu_0 \left(\nabla \times \frac{\partial \mathbf{M}}{\partial t}\right) - \mu_0 \left(\nabla \frac{\partial^2 \hat{\mathbf{Q}}}{\partial t^2}\right) \quad (1.3)$$

— является источником нелинейной электромагнитной волны. Электродипольный (ЭД) член ( $\sim \mathbf{P}$ ) является основным вкладом в  $\mathbf{S}$ . Этот вклад пре-

восходит по величине магнитодипольный (МД) и квадрупольные (КД) члены (фактор малости  $a/\lambda$  для МД и КД вкладов, где  $a$  — параметр кристаллической ячейки,  $\lambda$  — длина волны света). Поэтому, как правило, МД и КД членами пренебрегают в тех системах, где ЭД член разрешен по симметрии, и используется геометрия эксперимента, в которой этот член не зануляется. Линейные члены в первых двух выражениях (1.1) обозначают тензоры диэлектрической восприимчивости, магнитной проницаемости и линейного магнитоэлектрического эффекта [78]. В случае нелинейности второго порядка, ЭД механизм разрешен лишь в нецентросимметричной среде [11], в которой соответствующая восприимчивость  $\hat{\chi}^{eee}$  приводит к суммарной и разностной генерации частот, ГВГ и оптическому выпрямлению (ДС эффект). Распределение зарядов и, следовательно, нелинейная восприимчивость могут быть изменены посредством внешнего электрического или магнитного поля, механического напряжения, температуры, дополнительной экспозиции световым или рентгеновским излучением. Существенные изменения нелинейной восприимчивости могут происходить при фазовых превращениях, приводящих к изменению симметрии кристалла.

Для магнитоупорядоченных материалов соотношение между электрическим полем световой волны  $\mathbf{E}(\omega)$  на основной частоте и индуцируемой нелинейной поляризацией  $\mathbf{P}(2\omega)$  на удвоенной частоте в ЭД приближении может быть записано как:

$$\mathbf{P}(2\omega) = \varepsilon_0(\hat{\chi}^{(i)} + \hat{\chi}^{(e)}) : \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega), \quad (1.4)$$

где  $\hat{\chi}^{(i)}$  — инвариантный по операции обращения времени тензор  $i$ -типа [79],  $\hat{\chi}^{(e)}$  — неинвариантный по операции обращения времени тензор  $e$ -типа [79]. Эти тензоры отвечают за кристаллографический и линейно-зависящий от магнитного параметра порядка вклады в нелинейную поляризацию  $\mathbf{P}(2\omega)$ , соответственно. Вклады  $i$ -типа есть лишь в нецентросимметричной среде,

а вклады  $s$ -типа появляются в области температур магнитного упорядочивания, где одновременно нарушены операция обращения времени  $R$  и операция пространственной инверсии  $I$ . Компоненты тензоров  $\hat{\chi}^{(i)}$  и  $\hat{\chi}^{(c)}$  определяются исключительно кристаллографическими и магнитными структурами, и могут быть определены из экспериментальных измерений ГВГ при различных углах падения света и различных комбинаций поляризаций для света на основной и удвоенной частотах. В отсутствие поглощения тензор  $i$ -типа — реальная величина, а тензор  $s$ -типа — чисто мнимый [27, 42, 43]. Если есть поглощение, то оба тензора являются комплексными, т. е. допустима интерференция между двумя нелинейными вкладами, и результирующая интенсивность ГВГ будет иметь вид:

$$I(2\omega) \propto \left( \left| \chi^{(i)} \right|^2 + \left| \chi^{(c)} \right|^2 \pm 2 \left| \chi^{(i)} \right| \left| \chi^{(c)} \right| \cos \varphi \right) E^4(\omega), \quad (1.5)$$

где  $\varphi$  — фазовое рассогласование между нелинейными восприимчивостями  $i$ - и  $s$ -типов. Если направление всех спинов в магнитоупорядоченном кристалле поменять на противоположное, то  $\varphi$  изменится на  $180^\circ$ , и знак интерференционного члена  $2 \left| \chi^{(i)} \right| \left| \chi^{(c)} \right| \cos \varphi$  поменяется. Таким образом знак  $\pm$  в (1.5) соответствует противоположным  $180^\circ$ -доменам. Как обсуждалось в работе [80], неинвариантность  $\chi^{(c)}$  по отношению к операции обращения времени  $R$  соответствует неинвариантности по отношению к операции обращения спина, т. к. применение такой операции к среде ( $t \rightarrow -t$ ) означает изменение знака у спинов, а также у импульсов, моментов импульса, токов и др. кинетических физических величин [35, 79]. Применение операции симметрии  $R$  к процессу ГВГ в целом означает переход к процессу оптической параметрической генерации (ОПГ). ОПГ — это процесс, инициируемый одной волной накачки, в котором часть энергии накачки передается двум низкочастотным полям [11]. Т. е., этот процесс является обратным по отношению к процессу генерации суммарной частоты.

Заметим, что интерференция кристаллографических и магнитных вкладов в ГВГ преобразует амплитуды и фазы световых полей, что позволяет обнаруживать тонкие нюансы магнитной структуры, например распределения  $180^\circ$ -доменов. В случае скомпенсированных антиферромагнетиков  $180^\circ$ -домены невозможно визуализировать с помощью линейных оптических методов.

Связь пирозлектрического и магнитного параметров порядка с нелинейной восприимчивостью может быть записана в виде следующего разложения:

$$\chi^{(i)} = \chi + \alpha: \mathbf{P}_S + \dots, \quad (1.6)$$

$$\chi^{(c)} = \beta: \mathbf{F}_M + \gamma: \mathbf{P}_S \mathbf{F}_M + \dots, \quad (1.7)$$

где  $\mathbf{P}_S$  является пирозлектрической поляризацией, а  $\mathbf{F}_M$  может быть магнитным аксиальным вектором в случае ферро- и ферримагнетиков и тензором второго или третьего порядков в случае антиферромагнитно-упорядоченных кристаллов (см. например  $\text{YMnO}_3$  [81]).

Основной вклад в ГВГ — электродипольный вклад — разрешен лишь в нецентросимметричных средах. В центросимметричной среде ГВГ может возбуждаться при приложении внешнего электрического поля, в этом случае инверсия нарушается в силу полярной природы этого воздействия [82]. Возбуждаемая внешним электрическим полем ГВГ изучалась, например, в области пространственного заряда полупроводниковых гетероструктур и была использована для создания устройств, работа которых основана на квазифазовом оптическом согласовании [83]. Напротив, магнитное поле имеет аксиальную природу, и приводит к исчезновению симметрии по отношению к операции обращения времени. В нелинейной оптике приложение внешнего магнитного поля дает возможность для наблюдения новых магнитоиндуцированных вкладов в ГВГ, что позволяет эффективно исследовать

орбитальные и спиновые состояния в твердом теле.

Аналогично выражениям (1.6, 1.7) можно записать связь нелинейной восприимчивости со статическими внешними электрическим  $\mathbf{E}(0)$  и/или магнитным  $\mathbf{H}(0)$  полями в следующем виде:

$$\chi^{(i)} = \eta : \mathbf{E}(0) + \nu : \mathbf{H}(0)\mathbf{F}_M + \dots, \quad (1.8)$$

$$\chi^{(c)} = \sigma : \mathbf{H}(0) + \varsigma : \mathbf{E}(0)\mathbf{H}(0) + \tau : \mathbf{H}(0)\mathbf{P}_S + \upsilon : \mathbf{E}(0)\mathbf{F}_M + \dots \quad (1.9)$$

Члены  $\eta : \mathbf{E}(0)$  и  $\sigma : \mathbf{H}(0)$  описывают вклады в ГВГ, индуцированные внешними электрическим и магнитным полями, соответственно. Вклад, связанный с  $\sigma : \mathbf{H}(0)$ , наблюдался в работах [82–84]. Вклад, связанный с  $\sigma : \mathbf{H}(0)$ , наблюдался в антиферромагнетике  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  и полупроводниках GaAs и (Cd,Mn)Te [85–87, 89]. Вклады смешанного типа, связанные с членами  $\nu : \mathbf{H}(0)\mathbf{F}_M$ ,  $\varsigma : \mathbf{E}(0)\mathbf{H}(0)$ ,  $\tau : \mathbf{H}(0)\mathbf{P}_S$  и  $\upsilon : \mathbf{E}(0)\mathbf{F}_M$  в выражениях (1.8) и (1.9) не наблюдались экспериментально.

В соответствии с классификацией, предложенной в работе [85] можно различить три типа ГВГ, индуцированной внешним магнитным полем: (I) приложение магнитного поля приводит к искажению кристаллической структуры в первом или во втором порядке по теории возмущений, т.е. возникают новые вклады в ГВГ, линейные или квадратичные по полю [87, 89–91]; (II) в магнитоупорядоченных материалах магнитное поле может индуцировать фазовые превращения в магнитной структуре, что в свою очередь приведет к изменению ГВГ или возникновению новых вкладов в ГВГ (ГВГ в спин-флоп фазе  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [92], фазовые диаграммы гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$  [93], ГВГ в борате меди  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  [85]); (III) магнитное поле способствует возникновению монокломоного состояния в ферри- и ферромагнетиках, в слабых ферромагнетиках, что приводит к усилению сигналов ГВГ. Процессы такого типа для ферромагнитных систем рассмотрены в обзорных работах [24, 94], для антиферромагнетика  $\text{CuV}_2\text{O}_4$  в [85]. Новые вклады

в ГВГ могут быть связаны с существованием доменных границ [95], а монодоменизация за счет внешнего поля будет приводить к исчезновению этих вкладов.

## 1.2. Классификация кристаллических структур для наблюдения ГВГ

Ниже дается классификация кристаллических структур, в которых генерация второй гармоники разрешена прежде всего в электродипольном приближении. Однако, как будет показано в этой диссертации, возможна эффективная ГВГ и в магнитодипольном приближении в области существования электронных переходов как для основной, так и удвоенной частот, что является условием многофотонного резонансного усиления.

В табл. 1.2 систематизированы различные типы ГВГ и материалы, в которых проведены наблюдения ГВГ электродипольного типа.

**1.2.1. Нецентросимметричная кристаллографическая структура без магнитного порядка** Наиболее важными кристаллами для различных нелинейных устройств (преобразователи частот, генераторы гармоник, модуляторы и дефлекторы) являются пьезоэлектрики. Они обладают нецентросимметричной кристаллографической структурой. Широко известными представителями этой группы кристаллов являются кварц  $\text{SiO}_2$  (точечная группа  $32$ ),  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ( $3m$ ),  $\text{BaTiO}_3$  ( $4mm$ ),  $\text{LiNbO}_3$  ( $3m$ ) и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\bar{4}2m$ ), которые широко используются для ГВГ и ОПГ. Наиболее известные полупроводники  $\text{CdTe}$  и  $\text{GaAs}$  (точечная группа  $\bar{4}3m$ ) являются также нецентросимметричными. В случае кристаллографической структуры пироэлектрического типа нелинейная восприимчивость является нечетной функцией спонтанной поляризации  $\chi^{(i)} \propto \mathbf{P}_S$ .

Таблица 1.2

Генерация второй оптической гармоники электродипольного типа и материалы, в которых проведены наблюдения ГВГ

Кристалл. структура	Магнитная структура	Нелинейная воспр.		Примеры
		$\chi^{(i)}$	$\chi^{(e)}$	
нецентр.	—	$\chi^{(i)}$	—	SiO <sub>2</sub> [1] $\beta$ -BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> CdTe GaAs
нецентр.	—	$\alpha: \mathbf{P}_S$	—	BaTiO <sub>3</sub> LiNbO <sub>3</sub> KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
центр.	нецентр.	—	$\beta: \mathbf{F}_M$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [21] LiNiPO <sub>4</sub>
нецентр.	центр.	$\chi^{(i)}$	$\beta: \mathbf{F}_M$	PtMnSb [20]
нецентр.	центр.	$\alpha: \mathbf{P}_S$	$\gamma: \mathbf{P}_S \mathbf{F}_M$	BiFeO <sub>3</sub> [51] пленки гранатов [96, 97] GaFeO <sub>3</sub> [98, 99] гексаг. RMnO <sub>3</sub> [100, 101] CuB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> [85]
нецентр.	нецентр.	$\chi^{(i)}$	$\beta: \mathbf{F}_M$	
нецентр.	нецентр.	$\alpha: \mathbf{P}_S$	$\beta: \mathbf{F}_M$	гексаг. RMnO <sub>3</sub>

**1.2.2. Нецентросимметричная кристаллографическая структура и центросимметричный магнитный порядок** Член типа  $\beta$ :  $\mathbf{F}_M$  в (1.7) отвечает за индуцированную намагниченностью ГВГ в PtMnSb [20], пленках ферритов-гранатов [66] и в мультиферроике GaFeO<sub>3</sub> [98, 99]. Хотя кристаллографическая структура объемных гранатов является центросимметричной (точечная группа  $m\bar{3}m$ ), пространственная инверсия I может быть нарушена в тонких эпитаксиальных пленках этих материалов. Возможность такого нарушения симметрии была доказана по исследованиям линейного магнитоэлектрического эффекта [102, 103], который может достигать рекордных величин при комнатной температуре в пленках ферритов-гранатов [103]. Обнаружение сильного эффекта ГВГ электродипольного типа в пленках ферритов-гранатов независимыми авторами также свидетельствует об отсутствии центра инверсии в их кристаллографической структуре [54, 96, 97, 104–107]. Возможными причинами такого нарушения симметрии являются неоднородные искажения кристаллической структуры пленок ферритов-гранатов и наличие градиента параметра кристаллической ячейки в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, или селективное (нецентросимметричное) заполнение атомных позиций в кристаллической ячейке в процессе роста пленок. Методом ГВГ были установлены кристаллографические точечные группы для пленок гранатов ( $4mm$ ,  $mm2$ ,  $3m$ ,  $m$ ) в зависимости от ориентации подложек [(001), (110), (111), (210)][104].

Члены типа  $\alpha$ :  $\mathbf{P}_S$  и  $\gamma$ :  $\mathbf{P}_S\mathbf{F}_M$  в (1.6, 1.7) изучались в нескольких работах в мультиферроиках RMnO<sub>3</sub> [100, 101]. При комнатной температуре гексагональные манганиты RMnO<sub>3</sub> (R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) являются сегнетоэлектриками с кристаллографической структурой, характеризуемой точечной группой  $6mm$ , которая допускает существование ГВГ электродипольного типа. При температурах ниже  $T_N = 70-123$  К ( $T_N$  зависит

от состава) возникают неколлинеарные треугольные антиферромагнитные структуры спинов ионов  $Mn^{3+}$ , характеризующиеся восемью различными пространственными группами. Для этих структур возможно сосуществование двух типов вкладов в ГВГ. Первый вклад связан с сегнетоэлектрическим порядком, и соответствующая нелинейная восприимчивость является нечетной функцией спонтанной поляризации:  $\chi^{(i)} \propto \mathbf{P}_S$ . Вторым вкладом является билинейная функция спонтанной сегнетоэлектрической поляризации и антиферромагнитного параметра порядка  $\chi^{(e)} \propto \mathbf{P}_S \mathbf{F}_M$  [81]. В  $YMnO_3$  в температурном интервале сосуществования двух фаз нет непосредственного влияния спиновой системы на систему зарядов, т. к. линейный магнитоэлектрический эффект запрещен по симметрии. Однако в области антиферромагнитных доменных стенок, где появляется ненулевой магнитный момент, такая связь возможна за счет разрешенного пьезоэлектрического эффекта. Методом ГВГ микроскопии были изучены особенности доменной структуры пленок ферритов-гранатов [108].

**1.2.3. Нецентросимметричная кристаллографическая структура и нецентросимметричный магнитный порядок** В редкоземельных гексагональных манганитах  $RMnO_3$  ( $R = Ho-Yb$ ) при низких температурах  $\sim 5$  К антиферромагнитный порядок ионов  $Mn^{3+}$  дополняется ферро-, ферри- или антиферромагнитным порядком редкоземельных ионов. Магнитные и магнитоэлектрические взаимодействия внутри подрешеток могут быть вызваны приложением внешних магнитного или электрического полей, приводящим к магнитным фазовым переходам с образованием магнитных точечных групп  $\underline{btt}$  и  $\underline{btt}$ . Для этих магнитных групп как зарядовое, так и спиновое распределение является нецентросимметричным. Таким образом, могут сосуществовать электродипольные вклады в нелинейную поляризацию

$i$ -типа и  $c$ -типа, которые являются линейными функциями сегнетоэлектрического и магнитного параметров порядка, соответственно. Однако электродипольный вклад  $\chi^{(c)} \propto \mathbf{F}_M$  не был зафиксирован экспериментально.

Другим представителем группы с нецентросимметричной кристаллографической структурой и нецентросимметричным магнитным порядком является борат меди  $\text{CuB}_2\text{O}_4$ , в котором наблюдались как кристаллографический, так и магнитный электродипольные вклады в ГВГ [85]. Нецентросимметричная кристаллографическая структура (пространственная группа  $I\bar{4}2d$ ) не связана с каким-либо параметром порядка, ГВГ определяется нелинейным тензором  $\chi^{(i)}$ , а антиферромагнитный порядок приводит к появлению вклада в ГВГ типа  $\chi^{(c)} \propto \mathbf{F}_M$ .

**1.2.4. Центросимметричная кристаллографическая структура и центросимметричный магнитный порядок** Как было показано выше, электродипольный вклад в ГВГ разрешен лишь в нецентросимметричных средах. В магнитодипольном и квадрупольном приближениях нелинейные оптические процессы второго порядка, включая ГВГ, генерацию разностной и суммарной частот, параметрическую генерацию разрешены во всех средах. Было опубликовано несколько теоретических [11, 31–33, 109–112] и экспериментальных [113–117] работ, в которых были исследованы нелокальные нелинейные вклады в ГВГ. Вследствие меньшей эффективности МД и КД процессов по сравнению с ЭД процессами, МД и КД вкладами в ГВГ часто пренебрегают. Однако в спектральных областях электронных переходов такие вклады могут быть существенными вследствие резонансного усиления, и поэтому они могут быть легко зафиксированы экспериментально. В [21, 23, 118, 119] было показано для антиферромагнетика  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что магнитный ЭД вклад в ГВГ ( $\propto \chi^{eee(c)}$ ) и кристаллографический МД вклад в ГВГ ( $\propto \chi^{mee(i)}$ ) могут быть одного порядка по величине.

В [120–123] показано, что МД механизм для ГВГ в centrosymmetric антиферромагнетиков  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{KNiF}_3$  может быть эффективным вследствие многофотонного резонансного усиления. Нелинейная поляризация для этих соединений может быть записана как  $\mathbf{P}(2\omega) \propto \chi^{em(i)}: \mathbf{E}(\omega)\mathbf{H}(\omega)$ . Хотя сигналы ГВГ наблюдаются ниже температуры Нееля  $T_N$  и, таким образом, они связаны с магнитным порядком в этих материалах, нелинейная восприимчивость инвариантна по отношению к операции обращения времени и является квадратичной функцией антиферромагнитного параметра порядка:  $\chi^{(i)} \propto (\mathbf{F}_M)^2$ .

### 1.3. Выводы по Главе 1

Генерация второй оптической гармоники является эффективным методом, позволяющим изучать электронные и магнитные состояния твердых тел. Этот метод позволяет получать разностороннюю, взаимодополняющую информацию по отношению к таким линейным оптическим методам, как отражение и поглощение света, магнитооптические эффекты Керра и Фарадея, фотолюминесценция. Следует особо отметить, что ГВГ, являясь оптическим явлением второго порядка, обладает совершенно иными симметричными свойствами и правилами отбора при сравнении с линейными оптическими эффектами, что позволяет получать принципиально новую информацию об электронных и магнитных свойствах вещества.

## Глава 2

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ, ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

### 2.1. Экспериментальные установки для изучения генерации оптических гармоник

**2.1.1. Экспериментальная установка для изучения ГВГ с использованием фемтосекундного лазера** Для измерений интенсивности ГВГ использовалось излучение фемтосекундного титан-сапфирового ( $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$ ) лазера с длительностью импульса 100 fs и частотой повторения импульсов 82 МГц. Оптическая схема экспериментальной установки для измерения сигналов ГВГ приведена на рис. 2.1. Излучение аргонового лазера 1 со средней мощностью 8 W в сине-зеленой области спектра использовалось для накачки титан-сапфирового лазера 2. С целью уменьшения интегральной мощности излучения титан-сапфирового лазера без уменьшения пиковой интенсивности в импульсе, луч света проходил через механический модулятор 3 типа "вертушка" и далее проходил через поляризатор 4 и компенсатор Бабинэ-Солейля 5, который исполнял роль фазовой пластинки  $\lambda/2$ . Плоскость поляризации света на основной частоте  $\omega$  была Р- или S-типа и устанавливалась поворотом компенсатора 5. Красный фильтр 6 использовался для подавления возможного паразитного излучения от оптических элементов на удвоенной частоте  $2\omega$ . После образца 7 луч света проходил через голубой фильтр 8, поглощавший свет основной частоты и пропускавший вторую гармонику, анализатор 9 и попадал на фотоумножитель 10, работавший в режиме счета фотонов.

Измерения сигналов ГВГ могли выполняться как при отражении, так и при прохождении света основной частоты. Титан-сапфировый лазер мог пе-

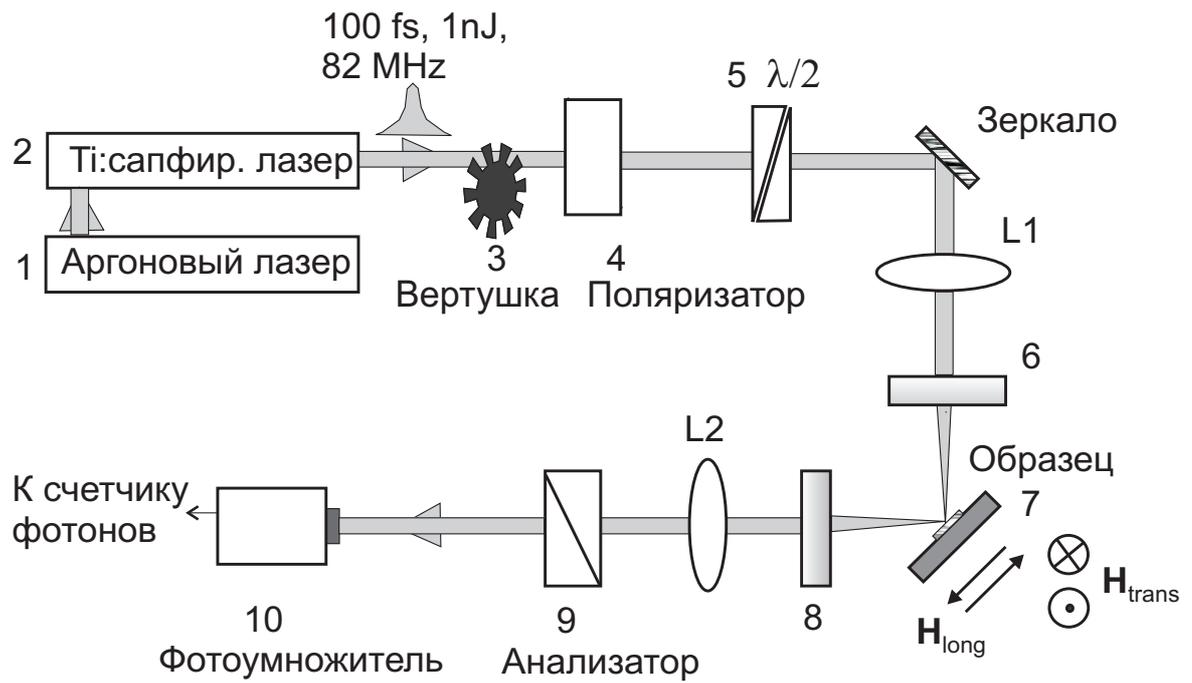


Рисунок 2.1. Экспериментальная установка для изучения ГВГ с использованием фемтосекундного лазера [124]

рестраиваться в области энергий фотонов 1.44-1.72 eV. Мощность света, падавшего на образец, составляла 40-60 mW. В эксперименте была предусмотрена возможность поворота образца относительно своей нормали в диапазоне азимутальных углов  $0^\circ < \varphi < 360^\circ$ . Образец был помещен в магнитное поле, прикладываемое в экваториальной ( $\mathbf{H}_{\text{trans}}$ ) или меридиональной геометрии ( $\mathbf{H}_{\text{long}}$ ) как изображено рис. 2.1.

**2.1.2. Экспериментальная установка для изучения спектров оптических гармоник с использованием наносекундного лазера** Экспериментальная установка для генерации оптических гармоник схематично проиллюстрирована на рис. 2.2. В установке используется импульсный твердотельный лазер на кристалле Nd:Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (Nd:YAG) с энергией фотона 1.17 eV, частотой повторения импульсов 10 Hz и длительностью импульсов 8 ns. Свет этого лазера с помощью нелинейного кристалла KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (KDP) преобразовывается во вторую, а затем в третью оптическую гармонику и используется для накачки оптического параметрического генератора (ОПГ) на основе кристалла  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. ОПГ используется как источник света. В ОПГ в результате нелинейного оптического процесса второго порядка происходит преобразование света с выходом двух типов оптических мод, сумма энергий фотонов которых равна энергии фотона генерации третьей гармоники (ГТГ) Nd:YAG-лазера. За счет перестройки резонатора ОПГ возможно изменение соотношения энергий фотонов в двух модах. Для возбуждения второй гармоники в образце используется низкоэнергетическая оптическая мода, перестройка которой может осуществляться в диапазоне энергий фотона 0.6-1.6 eV. Импульсная энергия света, падающего на образец, составляет величину 2-5 mJ, в зависимости от энергии фотона. Интенсивность и длина волны света контролируется с помощью измерителя мощности и монохроматора, соответственно. Для нормировки наблюда-

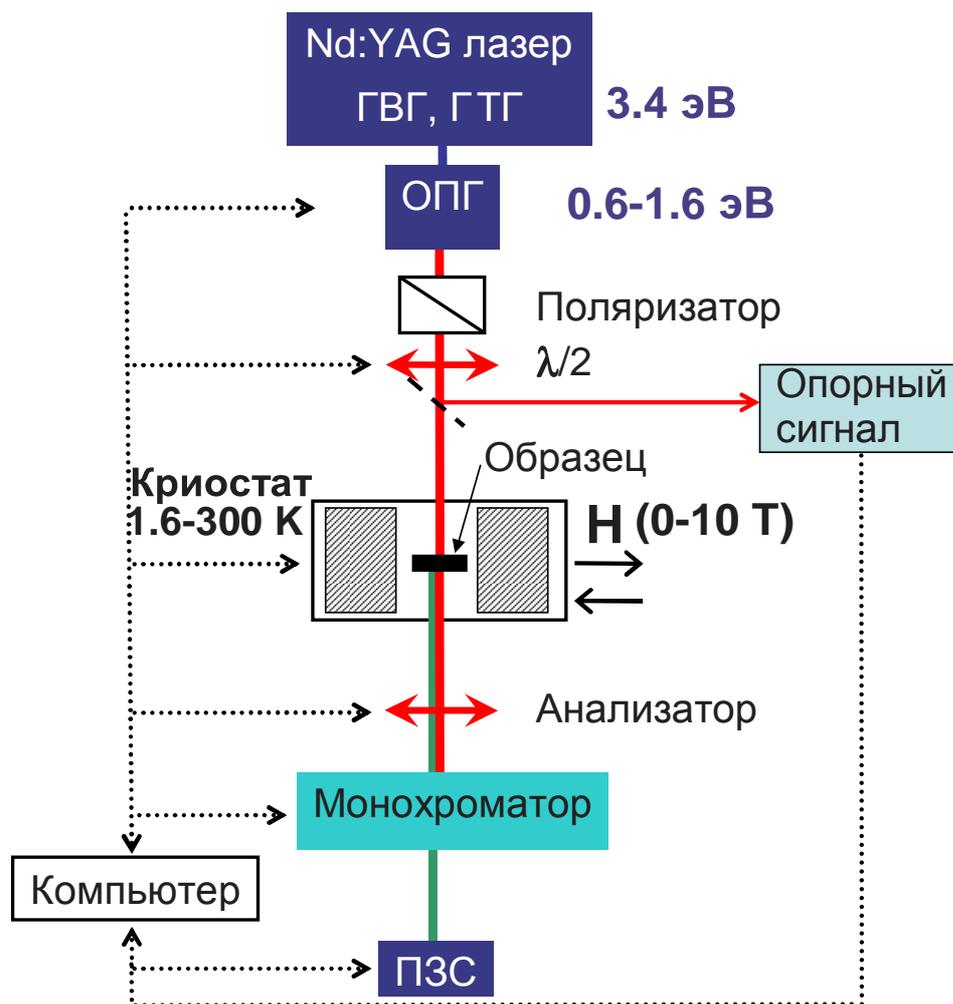


Рисунок 2.2. Экспериментальная установка для исследования спектров оптических гармоник и визуализации доменных состояний образца с использованием наносекундного лазера

емых сигналов генерации оптических гармоник измеряется энергия света на основной частоте, прошедшего через образец. Это необходимо, поскольку исследованные образцы имели различный состав и толщины, что оказывало влияние на интенсивность света на основной частоте и, соответственно, на измеряемые сигналы оптических гармоник. Поляризатор Глана-Тейлора и полуволновая пластинка используются для управления поляризацией света на основной частоте. Оптический фильтр, установленный перед образцом, используется для подавления возможных паразитных оптических сигналов. Оптический фильтр, установленный после образца, необходим для подавления света на основной частоте. Пленочный дихроичный анализатор выделяет необходимую поляризацию света на частотах оптических гармоник. В некоторых экспериментах в установке использовался монохроматор для исключения возможных сигналов, связанных с двухфотонной люминесценцией.

С помощью телеобъектива свет фокусируется на фотоумножитель или охлаждаемую камеру на основе прибора с зарядовой связью (ПЗС). При обработке данных учитывалась спектральная зависимость фильтров и систем регистрации света. Использование длиннофокусного телеобъектива в экспериментах, связанных с визуализацией антиферромагнитных доменов, позволяло получить качественное оптическое изображение на ПЗС-матрице. Использование охлаждаемой жидким азотом ПЗС-камеры позволяет фиксировать сигналы ГВГ от отдельных областей образца с высокой чувствительностью. Т. о. возможно проводить спектральные исследований ГВГ от выделенных локальных областей кристаллов (антиферромагнитных и сегнетоэлектрических доменов, структурных двойников и их границ раздела). Исследования оптических гармоник проводились в геометриях, как при отражении, так и при прохождении света. В большинстве экспериментов образец находился в гелиевом криостате, позволявшем использовать маг-

нитное поле сверхпроводящего соленоида в диапазоне 0–10 Т. Сбор и обработка экспериментальных данных осуществляется с помощью компьютера.

Оптический метод, основанный на измерении оптических гармоник, является сравнительно простым, поскольку не требует большого числа оптических элементов. Вследствие того, что оптические волны на основной и удвоенной или утроенной частотах существенно разнесены по энергиям, в большинстве исследований для выделения сигналов достаточно было использовать недорогие стеклянные оптические фильтры. В некоторых случаях для повышения степени фильтрации желательно использовать монохроматор. Наиболее дорогими элементами в экспериментальной установке являются источники света (лазер, преобразователи во вторую и третью гармонику, оптический параметрический генератор) и фотоприемники света (фотоумножители, ПЗС-камера). Возможности данного метода достаточно широки. При изучении магнитоупорядоченных соединений одними из наиболее важных достоинств данного метода следует отметить его высокую чувствительность к магнитному состоянию поверхности и интерфейсов в centrosymmetric materials, возможность зондирования электронных состояний, лежащих в области сильного поглощения, визуализацию антиферромагнитных доменов, получение магнитных фазовых диаграмм, возможность определения пространственных магнитных групп кристаллов со сложной антиферромагнитной структурой. Последнее обстоятельство является очень важным, поскольку определение таких структур с помощью нейтронных методов может быть затруднено или даже невозможно. Поэтому метод ГВГ является сравнительно дешевым методом определения пространственных магнитных групп, поскольку нейтронные эксперименты сопряжены с известными трудностями и требуют использования дорогостоящего оборудования, включая ядерный реактор.

## 2.2. Основные физические свойства кристаллов, приготовление образцов

**2.2.1. Кристаллографические, магнитные и оптические свойства ферритов-гранатов** Объемные магнитные гранаты и эпитаксиальные пленки гранатов представляют собой две известные группы материалов, характеризующиеся большим разнообразием магнитных, акустических, оптических и магнитооптических свойств [125–128]. В течение более чем четырех десятилетий они остаются одними из наиболее активно изучаемых магнитных диэлектриков, интересных как с фундаментальной точки зрения в качестве многоподрешеточных ферримагнетиков, так и для прикладных приложений.

Прототипом объемных кристаллов и тонких пленок ферритов-гранатов является железо-иттриевый гранат  $Y_3[Fe_2(Fe)_3O_{12}]$  (YIG). Элементарная ячейка YIG содержит восемь формульных единиц. Редкоземельные ионы  $R^{3+}$  находятся в  $24c$  додекаэдрических позициях  $8\{\dots\}_3$ , ионы  $Fe^{3+}$  находятся в  $16a$  октаэдрических позициях  $8[\dots]_2$  и  $24d$  тетраэдрических позициях  $8(\dots)_3$ . Суперобменное взаимодействие между магнитными ионами  $Fe^{3+}$  приводит к антипараллельному ферримагнитному порядку магнитных моментов октаэдрической и тетраэдрической подрешеток. Это достаточно сильное взаимодействие определяет высокую точку Кюри, лежащую в диапазоне температур 500–600 К. Суперобменное взаимодействие между редкоземельными магнитными ионами и железной подрешеткой приводит к антипараллельной ориентации редкоземельных магнитных моментов по отношению к намагниченности тетраэдрической подрешетки. Замечательной особенностью магнитных гранатов является возможность замещения ионов во всех трех магнитных подрешетках многими другими магнитными и немагнитными ионами из периодической таблицы химических элементов.

Эта степень свободы позволяет широко варьировать фактически все физические свойства объемных кристаллов и эпитаксиальных пленок.

Кристаллы магнитных гранатов обладают высокой прозрачностью в инфракрасном спектральном диапазоне 0.2–1.0 eV [129]. При энергиях меньших 0.2 eV поглощение быстро увеличивается из-за решеточных колебаний. Поглощение заметно увеличивается в области энергий фотонов выше чем  $\sim 1$  eV из-за электронных переходов между  $(3d)^5$  уровнями ионов железа  $Fe^{3+}$ . Существенное увеличение поглощения при энергиях более 3.2 eV связано с интенсивными межзонными переходами и переходами с переносом заряда. Коэффициент поглощения  $\alpha$  достигает высоких значений  $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  при энергиях более чем 5 eV [130]. Магнитооптические свойства гранатов и особенно висмут-замещенных гранатах привлекали большой исследовательский и прикладной интерес вследствие того факта, что большие величины удельного фарадеевского вращения  $\sim 10^5 \text{ deg/cm}$  наблюдались при комнатных температурах. Насколько нам известно, эти значения являются самыми высокими, когда-либо наблюдавшимися при комнатных температурах и связанными со спонтанной намагниченностью.

Кристаллы магнитных гранатов являются центросимметричными с кубической точечной группой  $m\bar{3}m$  (пространственная группа — П. Г. —  $Ia\bar{3}d$ ). Однако по наблюдениям линейного магнитоэлектрического эффекта [102, 103] и ГВГ [54, 96, 97, 104–106] было доказано, что кристаллическая структура тонких эпитаксиальных пленок гранатов является нецентросимметричной. Это связано с тем, что пленки, выращенные методом жидкофазной эпитаксии на подложках из кубических кристаллов гадолиний-галлиевого граната  $Gd_3Ga_5O_{12}$  (GGG) или сложно-замещенного GGG (SGGG), обладают параметром решетки, отличающимся от параметра подложки, что приводит к некубическим искажениям кристаллической структуры с потерей пространственной инверсии и возникновением полярного направле-

ния вдоль нормали к пленке. Предыдущие исследования ГВГ в магнитных пленках гранатов были проведены в ограниченном спектральном диапазоне, определенном используемыми лазерами. В нескольких работах были использованы твердотельные лазеры на кристаллах  $\text{Nd:Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (1.17 eV) [54, 104, 105] и  $\text{Ti:Al}_2\text{O}_3$  (1.44–1.72 eV) [97, 106, 107]. Очевидно, наблюдение нелинейного отклика на отдельных выделенных энергиях фотона не может выявить связь между наблюдаемыми сигналами ГВГ и специфическими особенностями электронной структуры спектров поглощения и магнитооптических спектров. В настоящей диссертации приводятся результаты по спектральному исследованию генерации второй и третьей оптических гармоник в эпитаксиальных пленках магнитных гранатов в области края фундаментального поглощения  $\sim 3.2$  eV.

**Электронные переходы в ферритах-гранатах** Оптические спектры поглощения и отражения в ферритах-гранатах с различным составом были предметом изучения в большом числе публикаций, и наиболее важные данные приведены в [128]. Несмотря на многочисленные исследования в этом направлении, спектральные особенности в большинстве случаев остаются неразрешенными из-за сложности спектров и неоднозначной интерпретацией электронных переходов для магнитных ионов, находящихся в различных кристаллографических позициях.

На рис. 2.3 приведена энергетическая диаграмма для электронных переходов в железо-иттриевом гранате, полученная на основе экспериментальных данных и расчетов электронных уровней в приближении кристаллического поля. В средней части рис. 2.3 показаны экспериментально-наблюдаемые электронные переходы в YIG по работам различных авторов [129, 130, 132–138]. Электронная структура ферритов-гранатов была предметом теоретических исследований, основанных на теории кристалли-

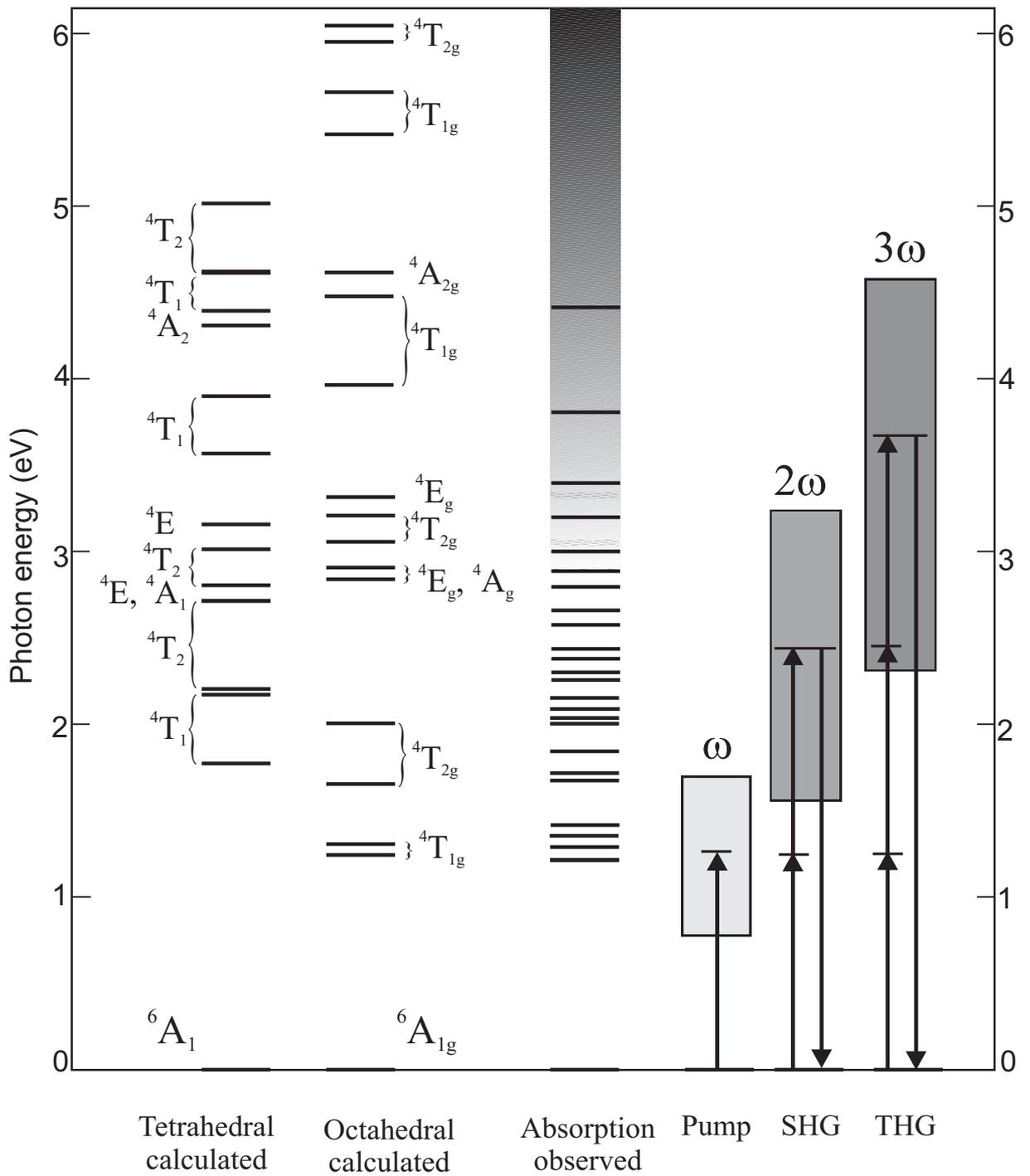


Рисунок 2.3. Энергетическая диаграмма для электронных переходов в железо-иттриевом гранате, полученная на основе экспериментальных данных и расчетов электронных уровней в приближении кристаллического поля [131]

ческого поля и теории молекулярных орбиталей [129, 130, 132, 139–141]. В левой части рис. 2.3 показаны электронные состояния иона железа  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических и октаэдрических подрешетках. Эти состояния рассчитаны с использованием теории кристаллического поля с учетом тетрагональных искажений в тетраэдрической подрешетке и тригональных искажений в октаэдрической подрешетке [141]. Эти расчеты показывают, что соответствующие расщепления и изменения электронных состояний могут быть порядка 0.5 eV, и поэтому сопоставимы с расщеплением электронных состояний в кубических кристаллических полях с симметрией  $T_d (\bar{4}32)$  и  $O_h (m\bar{3}m)$ . Ниже фундаментального края поглощения электронные переходы можно изучать методами, основанными на измерении оптических и магнитооптических свойств, принимая во внимание, что для электронных переходов выше края поглощения  $\sim 3.2$  eV отражательные методы являются вообще более благоприятными [132, 134, 135]. При исследовании очень тонких YIG пленок ( $t = 0.26 \mu\text{m}$ ) спектры поглощения могли быть получены до 5.0 eV [130]. Необходимо отметить, что все оптические переходы между локализованными электронными состояниями иона  $\text{Fe}^{3+}$  являются запрещенными по спину. Кроме того, переходы в октаэдрической подрешетке запрещены по четности в электродипольном приближении и становятся разрешенными при учете электрон-фононного взаимодействия с нечетными фононами. Оптическое поглощение YIG в инфракрасном спектральном диапазоне начинается в области  $\sim 1.2$  eV и вызвано локализованным электронным переходом  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4T_{1g}$  между  $(3d)^5$  уровнями ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрической подрешетке. Эти переходы являются магнитодипольными и приводят к появлению двух очень слабых линий в спектре поглощения [133]. Как видно из рис. 2.3, при более высоких энергиях электронные переходы в тетраэдрических и октаэдрических подрешетках накладываются, и однозначная интерпретация электронных состояний становится затрудни-

тельной. Фактически, экспериментально наблюдаемый спектр YIG характеризуется более сложной структурой, чем ожидается из теории, учитывающей тетрагональные и тригональные искажения. Дело в том, что положение электронных уровней зависит не только от параметров кубического и некубического кристаллических полей, но и от других внутриатомных параметров — величины спин-орбитальной связи, константы обменного взаимодействия, и т. д. В сильнокоррелированных системах, таких, как соединения ферритов-гранатов, парные переходы могут приводить к дополнительным полосам поглощения в оптических спектрах. Например, полосы поглощения в спектральном диапазоне около 2.5 eV связаны, по крайней мере отчасти, с парными переходами. Эти факторы, являясь сопоставимыми по величине и не точно известными, усложняют однозначную идентификацию оптических полос поглощения. Оптические и магнитооптические исследования при низких температурах могут лишь частично решить проблемы, связанные с идентификацией оптических переходов и расщеплений электронных уровней в сложных структурах энергетических спектров.

Точное значение энергии края фундаментального поглощения не является хорошо определенным и обычно принимается в области около 3.2–3.4 eV, где оптический коэффициент поглощения в YIG начинает существенно увеличиваться, приближаясь к значениям  $\sim 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$  при энергиях более 5 eV [137]. Такое значение поглощения типично для внутризонных переходов в оксидах переходных металлов. Замена ионов иттрия  $Y^{3+}$  ионами  $Bi^{3+}$  в ферритах-гранатах приводит к смещению края поглощения в область более низких энергий и к существенному увеличению магнитооптических эффектов в видимом и ультрафиолетовом спектральном диапазоне. Предложенные микроскопические механизмы усиленных магнитооптических эффектов Фарадея и Керра связаны с увеличением спин-орбитального взаимодействия из-за формирования молекулярной орбиты между  $3d$ -орбиталями

ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  и  $2p$ -орбиталями ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Далее происходит смешивание с  $6p$ -орбиталями ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$ , которые имеют большой коэффициент спин-орбитального взаимодействия. Проведенный в работе [142] анализ показывает, что наиболее важные электронные переходы, ответственные за фарадеевское вращение в висмут-замещенных гранатах, находятся в области энергий 2.6 eV, 3.15 eV, и 3.9 eV.

**Образцы пленок ферритов-гранатов** Тонкие пленки магнитных гранатов были выращены методом жидкофазной эпитаксии на прозрачных немагнитных подложках объемных кристаллов GGG или SGGG. Пленки, выращенные на подложках с четырьмя различными типами ориентации (001), (110), (111) и (210), отличались по толщине, химическому составу и по параметрам подложки [106]. Метод ГВГ позволил установить кристаллографические точечные группы для пленок гранатов в зависимости от ориентации подложек [104] (см. рис. 2.4).

В целом, было изучено более 20 образцов гранатовых пленок. Некоторые важные параметры наиболее изученных образцов пленок приведены в табл. 2.1. Сигналы ГВГ были получены от всех перечисленных в табл. 2.1 пленок, хотя интенсивность сигнала могла варьироваться на один-два порядка по величине, в зависимости от состава и ориентации подложки. Наиболее сильные сигналы ГВГ были получены для пленок типа (210), в которых обнаружен гигантский магнитоэлектрический эффект [103].

Тонкие пленки гранатов, в отличие от объемных гранатов, характеризуются некубической магнитной анизотропией. В литературе было предложено несколько моделей для объяснения происхождения некубической анизотропии, связанной с ростом пленок. Эти модели рассматривали селективное заполнение ионами неэквивалентных кристаллографических позиций в элементарной ячейке в процессе роста пленок и неоднородную деформацию

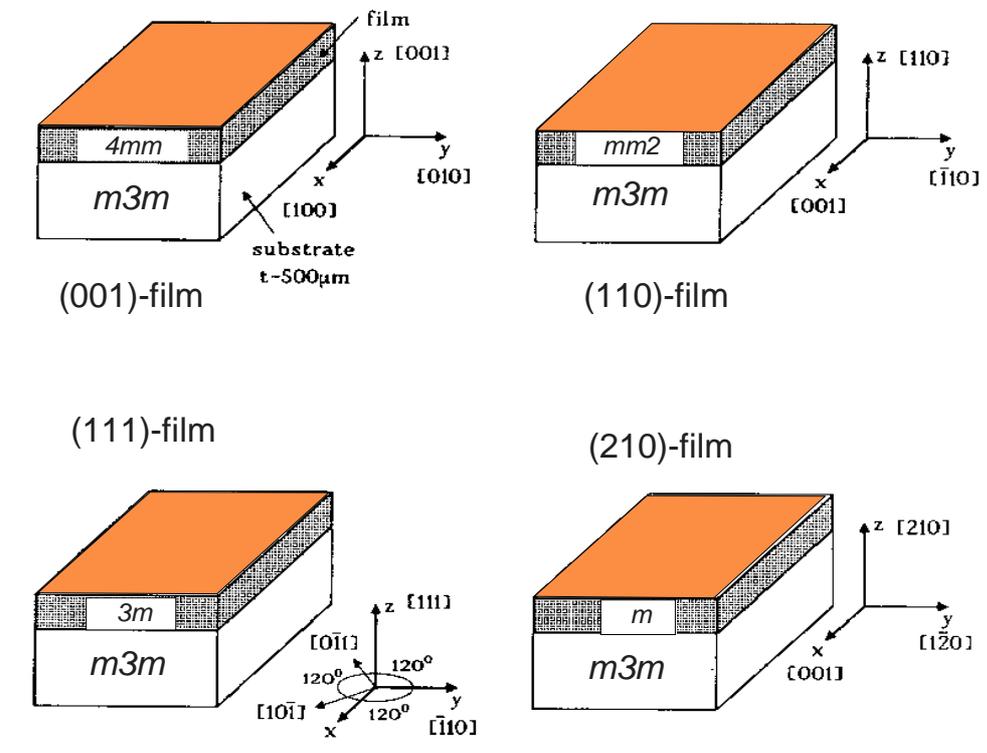


Рисунок 2.4. Кристаллографические точечные группы для пленок гранатов в зависимости от ориентации подложек

Таблица 2.1

Химический состав и кристаллографические параметры пленок магнитных гранатов.  $a_{sub.}$  и  $a_{film}$  являются параметрами кристаллических решеток подложек и пленок, соответственно

Состав	$hkl$	$a_{sub.}$ (nm)	$a_{film}$ (nm)	Расс. (%)
$(YBiPrLu)_3(FeGa)_5O_{12}$	(210)	1.24899(12)	1.25047(11)	0.06
$(YBiPrLu)_3(FeGa)_5O_{12}$	(210)	1.24789(8)	1.25276(8)	0.19
$(YBiLu)_3(FeGa)_5O_{12}$	(111)	1.23822(12)	1.24138(10)	0.13
$(Eu_{2.5}Lu_{0.5})(Fe_{4.3}Al_{0.7})O_{12}$	(111)	—	1.2495(1)	—
$(YBi)_3(FeGa)_5O_{12}$	(110)	1.23796(10)	1.2388(2)	0.03
$(YEuLuCa)_3(FeGe)_5O_{12}$	(110)	1.2379(2)	1.243(1)	0.2
$(YPr)_3(FeGa)_5O_{12}$	(100)	1.23787(11)	1.24140(15)	0.14

пленок гранатов вследствие рассогласования параметров кристаллических решеток пленок и подложек. Отклонения кристаллической симметрии от кубической могут быть легко определены по исследованиям линейного магнитного или оптического двупреломления. Кроме того, наблюдение линейного магнитоэлектрического эффекта в тонких пленках магнитных гранатов [102, 103] доказывает, что в дополнение к некубическому искажению кристаллической структуры нарушается симметрия по отношению к операции пространственной инверсии. Хотя нарушение инверсии в кристаллической структуре не играет роли при анализе магнитных свойств, это обстоятельство имеет принципиальное значение при изучении электрооптических и нелинейно-оптических свойств. Нецентросимметричность структуры допускает существование кристаллографического и индуцированного намагниченностью вкладов в ГВГ в электродипольном приближении.

В течение более чем четырех десятилетий магнитные, оптические и другие физические свойства тонких эпитаксиальных пленок были достаточно хорошо изучены, поэтому они были использованы в данной работе как подходящие модельные системы для исследования нелинейных магнитооптических явлений, связанных с генерацией второй и третьей оптических гармоник.

**2.2.2. Физические свойства MnAs и приготовление образцов гетероструктур CaF<sub>2</sub>/MnAs/Si(111)** При уменьшении температуры ниже 400 К в MnAs происходит структурный фазовый переход, при котором центросимметричная гексагональная кристаллическая решетка типа NiAs (точечная группа  $6/mmm$ ) переходит в решетку типа MnP (точечная группа  $mmm$ ) [143]. Затем, при температуре 318 К происходит восстановление кристаллической структуры до исходной, а также образуется магнитное упорядочение с коллинеарной ферромагнитной структурой и спинами в

плоскости (0001). Магнитные и магнитооптические свойства гетероструктур MnAs/Si и MnAs/GaAs были исследованы поляриметрическим и индукционным методами в работах [144–147].

Гетероструктуры CaF<sub>2</sub>/MnAs/Si(111) выращивались в сверхвакуумной камере методом молекулярно-лучевой эпитаксии. После стандартной химической очистки [148] кремниевые подложки загружались в ростовую камеру и очищались дополнительно термическим отжигом при температуре 1520 К. Такая процедура очистки позволяет получать атомарно-чистую поверхность кремния со сверхструктурой 7 × 7. Кристаллическое качество подложек и рост гетероструктур контролировались *in situ* методом дифракции быстрых электронов с энергией 15 кВ. Толщина пленок оценивалась с помощью профилометра. В структурах №1 и №2 (см. табл. 2.2) толщина пленки MnAs составляла 40 нм, а в структуре №3 – 70 нм. Пленки MnAs выращивались на различных буферных слоях в диапазоне температур 320–340 К. Буферный слой структур №2 и №3, состоящий из As, наносился по методике, представленной в [147]. Для структуры №1 буферный слой из Mn толщиной 3 нм выращивался в процессе охлаждения подложки от 1000 до 750 К в течение 30 с. Для предохранения от возможных загрязнений из атмосферы пленки MnAs покрывались несколькими атомными слоями фторида кальция CaF<sub>2</sub>.

Морфологические измерения на поверхности гетероструктур выполнялись на атомно-силовом микроскопе. На поверхности слоев MnAs, выращенных на буферном слое из Mn, обнаружены возвышения с поперечными размерами 500–1000 нм и высотой 50–90 нм. Поверхность слоев, выращенных на буферном слое As, состоит из кластеров размером несколько десятков нанометров [124].

Таблица 2.2

Параметры гетероструктур CaF<sub>2</sub>/MnAs/Si (111)

	CaF <sub>2</sub>		MnAs		Si (111) Разор.
	Температура роста, К	Толщина, nm	Температура роста, К	Толщина, nm	
№1	613	5	613	40	5'
№2	593	5	593	40	3°
№3	593	5	593	70	13'

**2.2.3. Физические свойства гадолиниевого ферробората  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$**  Вещества и структуры, в которых можно выделить несколько подсистем, характеризующихся различными параметрами порядка, привлекли внимание в шестидесятые годы прошлого столетия и получили название мультиферроиков [79, 149–151]. Такими параметрами могут быть спонтанная намагниченность в ферромагнетиках, вектор антиферромагнетизма в антиферромагнетиках, спонтанная электрическая поляризация в сегнетоэлектриках, спонтанная деформация в ферроэластиках и др. В мультиферроиках при выполнении определенных пространственно-временных симметричных условий возможно взаимодействие между подсистемами. Одним из характерных проявлений такого взаимодействия является магнитоэлектрический эффект. Перекрестные взаимодействия в мультиферроиках открывают новые степени свободы для создания приборов, основанных на взаимном контроле магнитных, электрических и деформационных состояний.

Редкоземельные бораты железа с общей формулой  $\text{RFe}_3(\text{BO}_3)_4$ , где R – редкоземельный химический элемент, характеризуются необычным сочетанием ряда физических свойств и по некоторым из них могут быть отнесены к мультиферроикам. Они кристаллизуются в тригональной структуре типа хантита (huntite), описываемой нецентросимметричной пространственной группой  $R\bar{3}2$  с тремя формульными единицами в элементарной ячейке,  $Z = 3$  [152]. Заметим, что кристаллы со структурой хантита имеют ту же точечную группу  $32$ , что и кристаллический кварц. При изменении температуры в хантитах редкоземельных ферроборатов наблюдаются структурные и магнитные фазовые переходы, но их характер в большинстве случаев к настоящему времени еще не выяснен. [152–155]. Предполагаемый характер магнитного упорядочения в подрешетке  $\text{Fe}^{3+}$  дает основание для существования в редкоземельных ферроборатах магнитоэлектрического эффек-

та, но такие сообщения в литературе пока отсутствуют. трехвалентные ионы  $\text{Fe}^{3+}$  определяют не только магнитные, но также и многие оптические свойства ферроборатов. Эти ионы занимают 9d позиции октаэдрического типа с локальной симметрией 2, образующие одномерные (1D) геликоидальные цепочки, вытянутые вдоль тригональной оси [153]. Октаэдрические позиции иона  $\text{Fe}^{3+}$  характерны для многих других оксидных соединений железа, например центросимметричных бората железа  $\text{FeBO}_3$ , редкоземельных ортоферритов  $\text{RFeO}_3$  и ферритов-гранатов  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , но, как можно было предположить, существенное отличие кристаллической структуры хантита от структур этих материалов, и в особенности нецентросимметричность структуры хантита, должно привести к ряду радикальных отличий между оптическими свойствами редкоземельных боратов железа и ранее изучавшихся оксидов трехвалентного железа. в особенности следует отметить то, что в структуре хантита разрешена генерация второй оптической гармоники в электродипольном приближении [11].

Монокристаллы  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  были выращены по технологии, изложенной в работе [154]. Оптические исследования проводились на плоскопараллельных ориентированных пластинах толщиной от 0.1 до 1.0 mm. Толстые пластинки имеют темно-зеленый цвет.

**Линейные оптические спектры гадолиниевого ферробората  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$**  Линейные оптические спектры гадолиниевого ферробората приведены на рис. 2.5. Участок спектра ниже 3.0 eV характеризуется сравнительно небольшим поглощением и был исследован в геометрии на пропускание вдоль оптической оси. Для этого участка спектра наблюдаются три полосы поглощения, соответствующие электронным переходам между состояниями  $(3d)^5$  оболочки иона  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрическом кристаллическом поле, создаваемом ионами кислорода  $\text{O}^{2-}$  [156]. Эти переходы

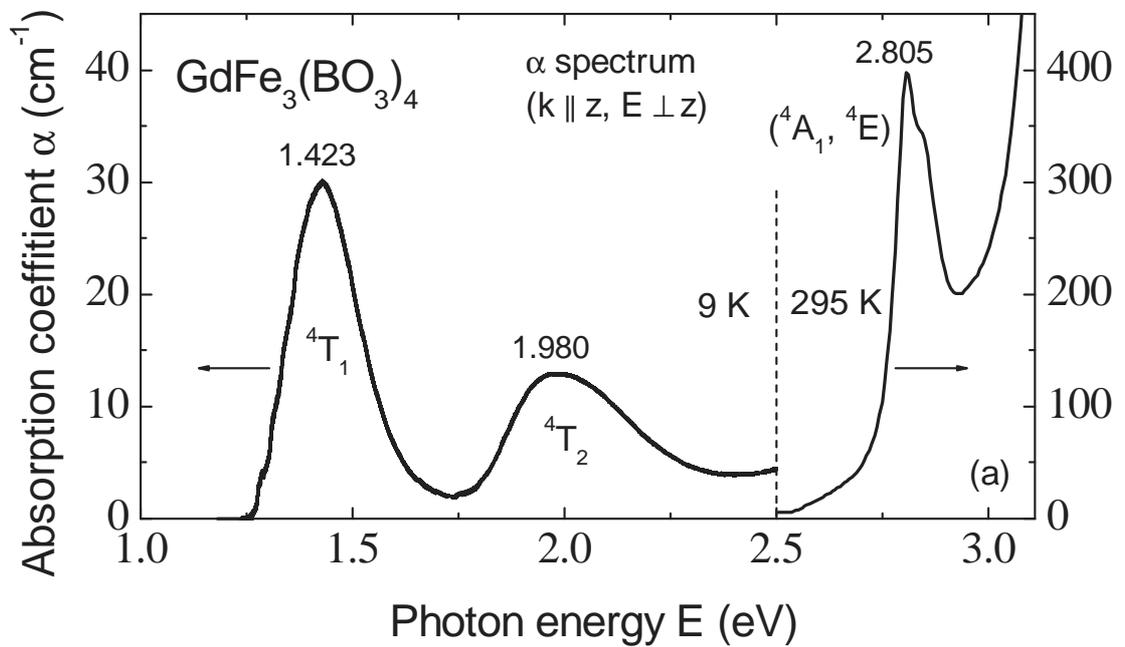


Рисунок 2.5. Спектры поглощения в гадолиниевом ферроборате  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T=9$  К и 295 К [157]

с основного состояния  ${}^6A_1$  на возбужденные  ${}^4T_1$ ,  ${}^4T_2$  и вырожденное состояния  ${}^4A_1$ ,  ${}^4E_1$  запрещены правилами отбора для электродипольных переходов и переходов с изменением спина и поэтому интенсивность соответствующих полос сравнительно невелика.

Участок спектра выше 3.0 eV, как это видно из рис. 2.6, характеризуется более интенсивным поглощением и его следует связать с разрешенными электродипольными переходами. В оксидах переходных 3d металлов это переходы с переносом заряда (charge-transfer transitions). В кластерной модели — это перенос электрона с иона кислорода на ион железа, а в зонной модели это электронный переход из валентной зоны, образованной в основном 2p орбиталями кислорода, в зону проводимости, образованную преимущественно 3d орбиталями. Как видно из рис. 2.6, наблюдаемые переходы поляризованы, что является причиной кристаллографического двупреломления  $\Delta n = n_o - n_e$  и линейного дихроизма  $\Delta k = k_o - k_e$ . В области относительной прозрачности  $\Delta k = 0$  и  $\Delta n \simeq 0.1$ , т. е. двупреломление достаточно велико и кристалл является отрицательным. Для сравнения можно указать, что в кристаллическом кварце двупреломление в видимой области спектра имеет противоположный знак и величины  $\Delta n \simeq 0.06 - 0.07$  [158], т. е. несколько меньше, чем в гадолиниевом ферроборате.

#### 2.2.4. Физические свойства редкоземельных манганитов $R\text{MnO}_3$

Гексагональные манганиты с общей химической формулой  $R\text{MnO}_3$ , где R — один из химических элементов серии — Sc, Y, In, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, принадлежат к интересному классу соединений — мультиферроиков, которые при определенных температурах обладают несколькими параметрами порядка. Гексагональные манганиты  $R\text{MnO}_3$  при температурах ниже температуры Кюри ( $T_C = 900-1200$  K) являются сегнетоэлектриками, а при температурах ниже температуры Нееля ( $T_N = 70-130$  K, в зависимости от со-

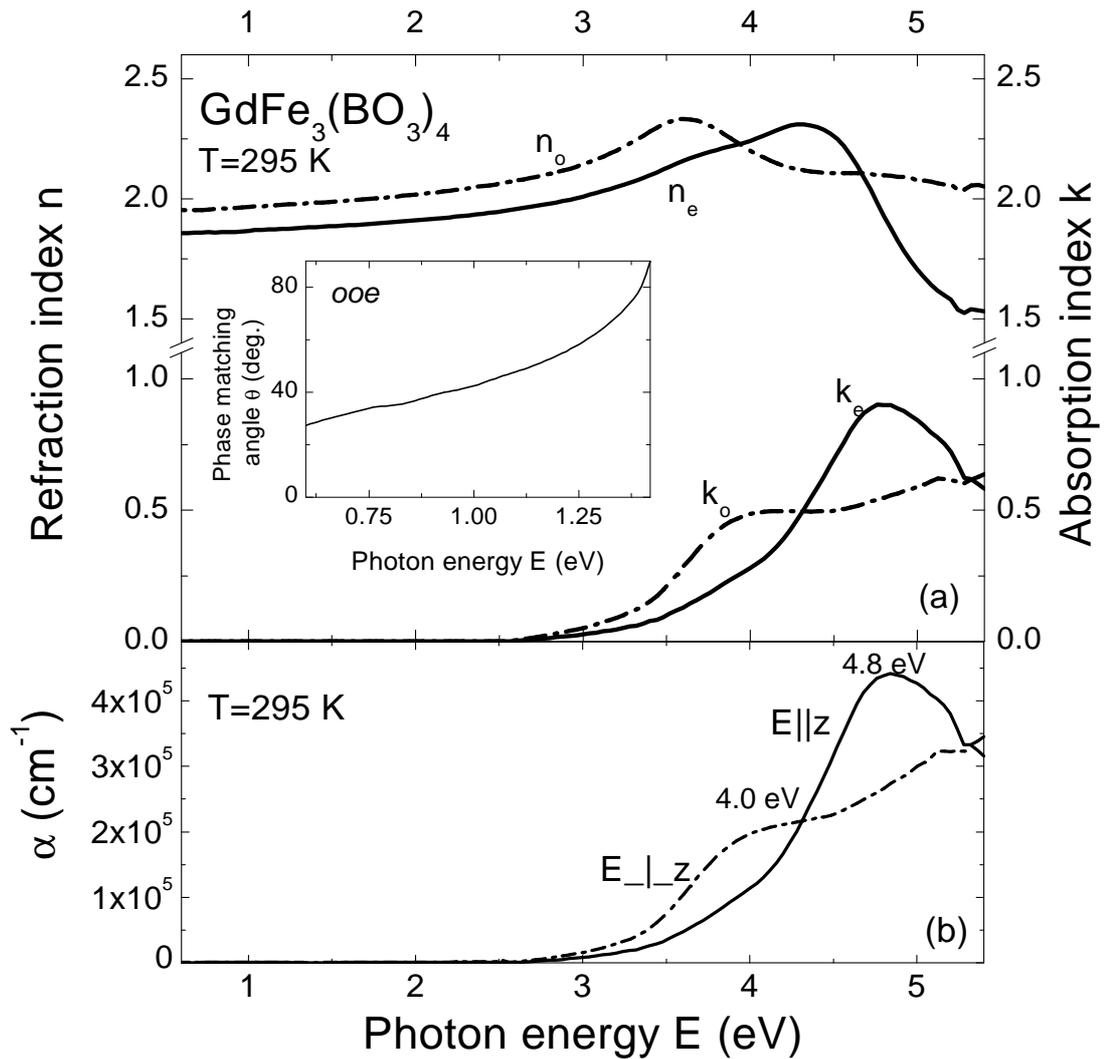


Рисунок 2.6. (а) Дисперсия обыкновенных (штрих-пунктирная линия) и необыкновенных (сплошная линия) показателей преломления и поглощения для  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T=295 \text{ K}$ . На вставке: Зависимость угла фазового синхронизма от энергии накачки. (б) Спектры поглощения для света, распространяющегося вдоль (штрих-пунктирная линия) и перпендикулярно (сплошная линия) оптической оси [157]

става) являются антиферромагнетиками, причем оба порядка сосуществуют. Далее будет показано, что сосуществование двух параметров порядка различной физической природы в одном и том же соединении может приводить к необычным нелинейным оптическим явлениям, которые могут быть использованы для изучения электронной структуры гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$ , а также для получения изображений сегнетоэлектрических и антиферромагнитных доменных структур.

Изучению кристаллографических, магнитных и электрических свойств гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$  было посвящено в прошлом достаточно большое число работ, и необходимые данные могут быть найдены в справочной серии Landolt-Vörnstein [159]. В связи с тем, что в последнее время мультиферроики стали популярными объектами у исследователей в силу их богатых физических свойств, появилось достаточно большое число публикаций, относящихся к гексагональным манганитам  $\text{RMnO}_3$ . Данные по диэлектрическим, магнитным, оптическим свойствам нескольких гексагональных манганитов могут быть найдены в [157, 160–163]. В работах зарубежных авторов было предложено использовать тонкие пленки  $\text{YMnO}_3$  как новые материалы для энергонезависимой памяти [164, 165].

Выше сегнетоэлектрической температуры Кюри  $T_C$  кристаллическая структура гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$  является центросимметричной, описываемой точечной группой  $6/mmm$ . Элементарная ячейка  $\text{RMnO}_3$  содержит две формульных единицы [161],  $Z = 2$ . Ионы марганца  $\text{Mn}^{3+}$  с электронной структурой  $(3d)^4$  занимают необычные кристаллографические позиции с пятикратным кислородным окружением бипирамидального типа с локальной симметрией  $\bar{6}m2$  [161, 166]. Ниже температуры  $T_C$  структура  $\text{RMnO}_3$  описывается нецентросимметричной точечной группой  $6mm$  (пространственная группа  $P6_3cm$ ,  $Z = 6$ ), которая является сегнетоэлектрической со спонтанной поляризацией  $\mathbf{P}_s$  направленной вдоль гексагональ-

ной оси  $z$ . На рис. 2.7 показана кристаллическая решетка гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$  в сегнетоэлектрической фазе. Фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу сопровождается небольшим разворотом бипирамид  $\text{MnO}_5$  (см. рис. 2.7) [161, 167]. Ионы  $\text{Mn}^{3+}$  обладают локальной симметрией  $m$  и создают двух-ямный потенциал, определяющий сегнетоэлектрические свойства.  $3d$  орбитали иона марганца  $\text{Mn}^{3+}$  сильно гибридизированы с  $2p$  состояниями иона кислорода  $\text{O}^{2-}$ , и являются ответственными как за дальний сегнетоэлектрический порядок при высоких температурах, так и магнитный порядок при низких температурах [168].

Магнитные свойства гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$  определяются ионами марганца  $\text{Mn}^{3+}$ , имеющими в высокоспиновом состоянии суммарный спин  $S = 2$ . Ниже температуры Нееля  $T_N$  спины шести ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в кристаллической ячейке упорядочены антиферромагнитно в треугольной структуре, которая перпендикулярна полярной оси ( $6_z$ ) [169, 170]. Соответствующая магнитная точечная группа  $\underline{6mm}$ , в этой группе пьезоэлектрический разрешен, а линейный магнитоэлектрический эффект запрещен [79]. Треугольная антиферромагнитная структура может быть описана с помощью двух аксиальных векторов  $\mathbf{l}_1$  и  $\mathbf{l}_2$ , которые являются линейными комбинациями спиновых моментов [171, 172]. При низкой температуре константа магнитной анизотропии  $K_1 = -3.2 \cdot 10^6 \text{ J/m}^3$  [173]. Отрицательный знак этой константы означает, что спины направлены в плоскости перпендикулярно оси  $z$ . Различные типы магнитного упорядочения и соответствующие магнитные пространственные группы, реализуемые в гексагональных манганитах  $\text{RMnO}_3$ , обсуждались в работах [174, 175] на основе теоретико-группового анализа. На рис. 2.8 представлены возможные магнитные структуры, которые могут реализовываться в гексагональных манганитах  $\text{RMnO}_3$ . Следует отметить, что определение конкретной пространственной магнитной группы в манганитах  $\text{RMnO}_3$  на основе данных по ней-

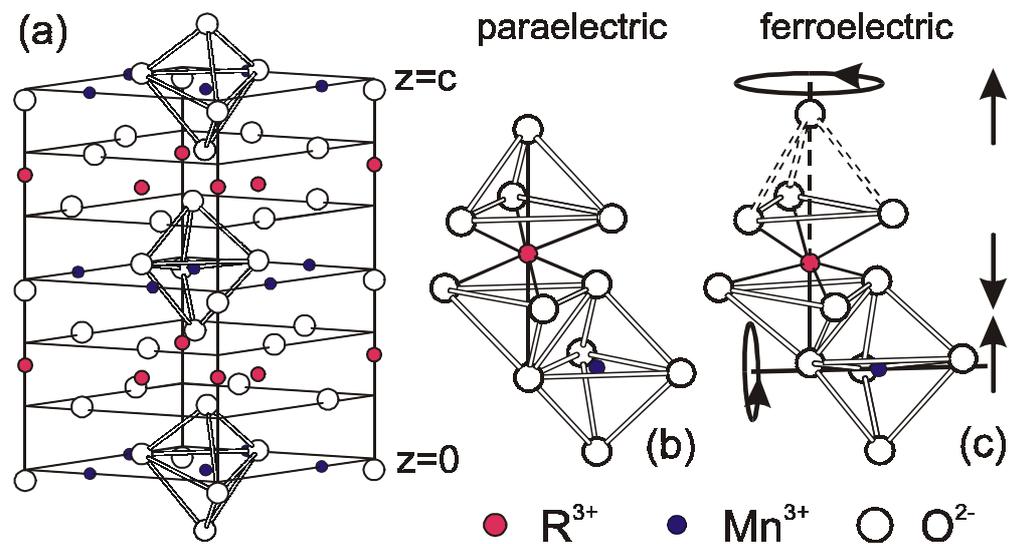


Рисунок 2.7. (а) Кристаллическая решетка гексагональных манганитов  $RMnO_3$  в сегнетоэлектрической фазе. (b), (c) Кислородное окружение и позиции катионов  $R^{3+}$  и  $Mn^{3+}$  в параэлектрической и сегнетоэлектрической фазах. Стрелки обозначают смещения ионов в результате сегнетоэлектрического упорядочения [72]

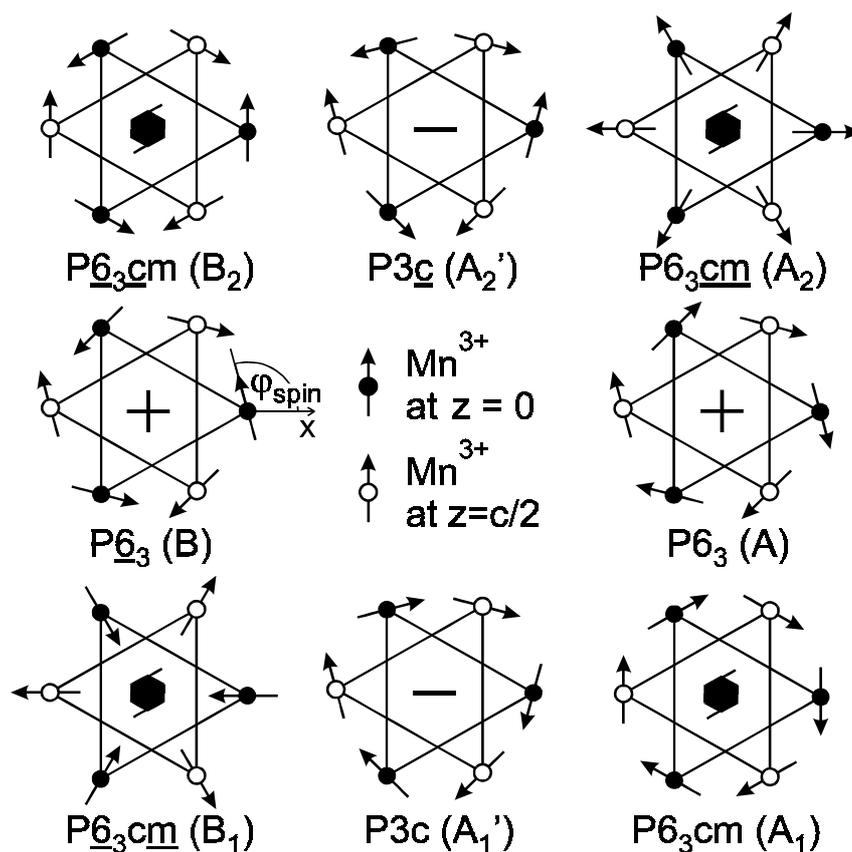


Рисунок 2.8. Магнитные структуры гексагональных манганитов  $RMnO_3$ . Четыре типа треугольного антиферромагнитного упорядочения с различной ориентацией спинов ионов  $Mn^{3+}$  в соседних плоскостях, перпендикулярных оси  $z$ , – представления  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$ , а также промежуточные типы, в которых спины ионов  $Mn^{3+}$  развернуты на некоторый угол относительно оси  $x$ , приводят в общем к восьми различным магнитным конфигурациям. Для каждой магнитной структуры дана соответствующая пространственная магнитная группа [72]

тронной дифракции может быть затруднительным или невозможным в силу сложности структуры и большого числа возможных спиновых конфигураций.

Сильное оптическое поглощение в области энергий фотона выше 1.28 eV при комнатной температуре и выше 1.55 eV при  $T = 4$  К [176] являлось предметом дискуссий ряда экспериментальных и теоретических исследований [157, 163, 177–180]. Сильное оптическое поглощение в этих областях энергий делает затруднительным использование метода по спектроскопическому исследованию линейного поглощения на пропускание, однако возможно использование метода эллипсометрии при отражении света. В работе [163] был использован спектрометр с преобразованием Фурье для исследования  $\text{LuMnO}_3$  в работе [157] метод эллипсометрии был использован для исследования спектров  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}$ ). В работе [163] был сделан вывод, что разрешенный оптический переход  $d_{(x^2-y^2)',(xy)'} \longrightarrow d_{(3z^2-r^2)'}$  является ответственным за наблюдаемый пик около 1.58 eV в электронной проводимости  $\text{LuMnO}_3$  при температуре 300 К. В тоже время в работе [157] был сделан вывод, что край оптического поглощения в  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Er}$ ) определяется необычно сильным ( $k \sim 1$ ) и узким электродипольным переходом с центром около 1.6 eV, который был интерпретирован как электронный переход с переносом заряда с кислорода на марганец.

**Образцы кристаллов гексагональных манганитов** В эксперименте были использованы тонкие пластинки гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$  с ориентацией (0001) как полированные, так и неполированные с толщиной 0.05–0.1 mm и поперечным размером 1–3 mm. Спектры ГВГ измерялись в диапазоне энергий фотона луча накачки  $2\eta\omega = 1.0$ –1.6 eV, в температурном диапазоне  $T = 4.2$ –300 К. Монокристаллы  $\text{RMnO}_3$  в обычном состоянии являются неполяризованными, поэтому два типа  $180^\circ$  сегнетоэлектри-

ческих домена со спонтанной поляризацией  $\mathbf{P}_s$  вдоль шестикратной оси  $z$  могут наблюдаться с помощью электронной микроскопии [181] или методом травления [182]. В эксперименте были использованы как поляризованные, так и неполяризованные образцы. На рис. 2.9 приведена сегнетоэлектрическая петля гистерезиса для  $\text{YMnO}_3$ , измеренная с помощью обычной схемы Сойера-Тауэра. Измерения были выполнены на частоте модуляции электрического поля  $f = 110 \text{ Hz}$  при комнатной температуре. Результаты были аналогичными тем, полученными в работах [183, 184]. Для того, чтобы получить поляризованные образцы, на поверхность образцов наносилась специальная серебряная паста и прикладывалось постоянное напряжение  $\sim 60 \text{ kV/cm}$ . После этой процедуры паста удалялась растворителем.

**2.2.5. Кристаллографические и магнитные свойства антиферромагнетиков  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{KNiF}_3$**  Бинарные оксидные соединения  $\text{CoO}$  и  $\text{NiO}$  кристаллизуются в кубической кристаллической структуре типа  $\text{NaCl}$  (Т. Г. —  $m\bar{3}m$ ) [186] (см. рис 2.10а). В  $\text{CoO}$  спины ионов  $\text{Co}^{2+}$  упорядочены антиферромагнитно ниже температуры Нееля  $T_N = 292 \text{ K}$ , и направлены вдоль осей  $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle$  [187]. Это приводит к формированию трех типов двойниковых Т-доменов, в которых небольшие тетрагональные искажения приводят к понижению симметрии (Т. Г. —  $4/m\bar{3}m$ ). В  $\text{NiO}$  антиферромагнитный порядок возникает ниже температуры  $T_N = 523 \text{ K}$ . Спины ионов  $\text{Ni}^{2+}$  упорядочены ферромагнитно в плоскостях  $\{111\}$  вдоль осей  $\langle 11\hat{2} \rangle$  [188, 189]. Знак ферромагнитного порядка меняется в соседних плоскостях  $\{111\}$ , что приводит к общему антиферромагнитному порядку и формированию четырех типов двойниковых Т-доменов (см. рис 2.10b, c). Небольшие искажения вдоль тригональных осей  $\langle 111 \rangle$  приводят к понижению симметрии до  $3m$ . Для каждого из четырех Т-доменов возможно существование шести ориентационных S-доменов как показано на рис 2.10d [188, 190]. Если учесть

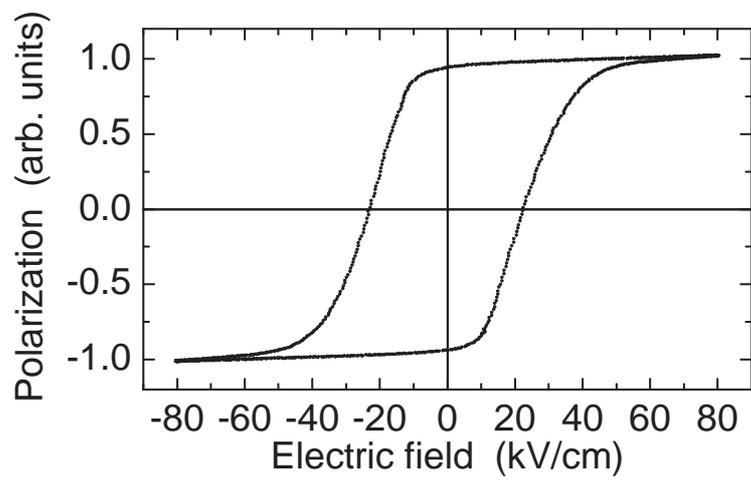


Рисунок 2.9. Сегнетоэлектрическая петля гистерезиса в  $\text{YMnO}_3$ , измерения выполнены при комнатной температуре [185]

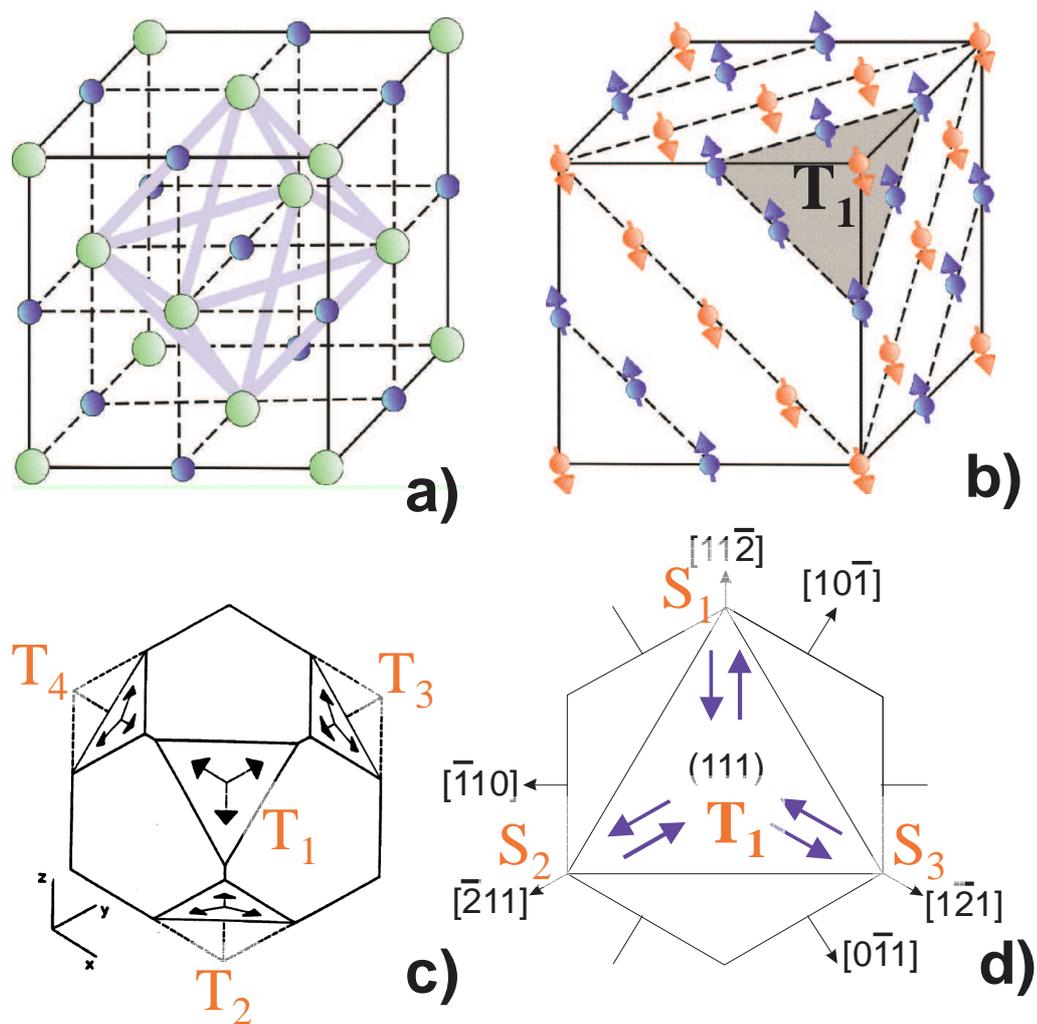


Рисунок 2.10. (a) Кристаллическая структура антиферромагнетиков CoO и NiO, (b) магнитная структура NiO, (c) четыре типа двойниковых T-доменов в NiO, (d) возможные ориентации спинов для S-доменов в NiO

небольшие искажения вдоль направления спина в S-домене, кристаллографическая симметрия понижается до  $2/m$  (П. Г. —  $C2/c$ , магнитная П. Г. —  $C_c2/c$ ). Калий-никелевый фторид  $\text{KNiF}_3$  кристаллизуется в структуре перовскита (Т. Г. —  $m3m$ ) [186]. В  $\text{KNiF}_3$  ионы  $\text{Ni}^{2+}$  упорядочены антиферромагнитно вдоль осей  $\langle 001 \rangle$  [191] ниже температуры  $T_N = 246$  К. Это приводит к формированию трех типов двойниковых T-доменов с симметрией  $4/m\bar{m}m$  (магнитная Т. Г. —  $4/m\bar{m}m$ ) вследствие магнитострикционных искажений кристаллической ячейки. Каждый T-домен может обладать двумя типами ориентационных S-доменов. В всех соединениях  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{KNiF}_3$  возникновение магнитного порядка приводит к магнитострикционным искажениям и понижению симметрии, однако структура кристаллов остается центросимметричной [192].

В экспериментах были использованы (001)- и (111)-ориентированные образцы с толщиной 40–120  $\mu\text{m}$ .

**2.2.6. Образцы GaAs, CdTe и (Cd,Mn)Te** Основные физические свойства полупроводников GaAs (семейство  $A^{III}B^V$ ), CdTe и (Cd,Mn)Te (семейство  $A^{II}B^{VI}$ ) хорошо изучены и могут быть найдены в [193]. Эти полупроводники кристаллизуются в нецентросимметричной структуре цинковой обманки с точечной группой  $\bar{4}3m$ .

Для исследований были выбраны три типа образцов GaAs: (i) — 2  $\mu\text{m}$  слои, полученные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, (ii) — 10–30  $\mu\text{m}$  слои выращенные эпитаксиально из газовой фазы на подложках GaAs(001) и (iii) — объемные компланарные полированные и протравленные пластинки (001)-ориентированного GaAs с толщиной 0.5 м. Образцы типа (ii) имели наилучшее качество — концентрация дефектов  $10^{-14}$   $\text{cm}^{-1}$ , а для образцов типа (i) и (iii) она составляла  $10^{-15}$   $\text{cm}^{-1}$ . Образцы типа (ii) в спектрах фотолюминесценции показали очень узкие экситонные ли-

нии [194], что также свидетельствует о качестве образцов.

Образцы CdTe и (Cd,Mn)Te были выращены методом молекулярно-лучевой эпитаксии на (001)-ориентированной подложке из GaAs. (Cd,Mg)Te был использован как буферный слой, на котором растились 1  $\mu\text{m}$  слои CdTe или  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с  $x = 0.03 - 0.28$ .

### 2.3. Выводы по Главе 2

Разработан эффективный метод для изучения нелинейных оптических явлений второго и более высоких порядков. Метод генерации оптических гармоник позволяет проводить исследования в широком спектральном ( $\hbar\omega = 0.6-1.6$  eV,  $2\hbar\omega = 1.2-3.2$  eV) и температурном диапазонах ( $T = 1.5-300$  K), в широком интервале магнитных полей ( $H = \pm 0-10$  T). Использование поляризационных характеристик ГВГ в методе вращательной анизотропии позволяет проводить разделение кристаллографического и магнитного нелинейных вкладов в ГВГ, определять сложные неколлинеарные антиферромагнитные структуры. Использование высокочувствительного прибора с зарядовой связью (ССD-камера) позволяет проводить визуализацию различных доменных состояний, включая двойниковые кристаллографические структуры, сегнетоэлектрические, магнитные и антиферромагнитные домены.

## Глава 3

## НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В МАГНИТНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, МЕТОД ВРАЩАТЕЛЬНОЙ АНИЗОТРОПИИ

### 3.1. Генерация оптических гармоник в пленках магнитных гранатов

**3.1.1. Феноменологическое описание генерации второй и третьей оптических гармоник в пленках ферритов-гранатов** В электродипольном приближении в магнитных кристаллах связь между электрическим полем световой волны  $\mathbf{E}$  на основной частоте и индуцированной нелинейной поляризацией  $\mathbf{P}$  на удвоенной и утроенной частотах можно записать с помощью следующих соотношений:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{P}(2\omega) &= \varepsilon_0 \hat{\chi}_{cr}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \\
 &\quad + \hat{\chi}_m^{(3)}(-2\omega; \omega, \omega, 0) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{M}(0), \\
 \mathbf{P}(3\omega) &= \varepsilon_0 \hat{\chi}_{cr}^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) + \\
 &\quad + \hat{\chi}_m^{(4)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega, 0) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{E}(\omega) \mathbf{M}(0), \quad (3.1)
 \end{aligned}$$

где  $\mathbf{M}$  - спонтанная намагниченность. Полярный  $\hat{\chi}_{cr}^{(2)}$  и аксиальный  $\hat{\chi}_m^{(3)}$  нелинейно-оптические тензоры разрешены в средах без центра инверсии и описывают кристаллографический и магнитный вклады в ГВГ, соответственно. Эти два вклада в принципе можно разделить на основе измерений вращательной анизотропии [97, 106]. Полярный  $\hat{\chi}_{cr}^{(3)}$  и аксиальный  $\hat{\chi}_m^{(4)}$  тензоры разрешены во всех средах и описывают кристаллографический и магнитный вклады в генерацию третьей оптической гармоники (ГТГ), соответственно. В области прозрачности магнитных кристаллов компоненты тензоров  $\hat{\chi}_{cr}^{(2)}$  и  $\hat{\chi}_{cr}^{(3)}$  являются реальными величинами, а компоненты тензоров  $\hat{\chi}_m^{(3)}$  и  $\hat{\chi}_m^{(4)}$  - чисто мнимыми. Интенсивность сигналов ГВГ и ГТГ можно

рассчитать, используя следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
 I(2\omega) &\propto E_0^4 \left| \chi_{cr}^{(2)} \pm \chi_m^{(3)} M \right|^2 = \\
 &= E_0^4 \left( \left| \chi_{cr}^{(2)} \right|^2 + \left| \chi_m^{(3)} \right|^2 M^2 \pm 2 \left| \chi_{cr}^{(2)} \right| \left| \chi_m^{(3)} \right| M \cos(\varphi_1) \right), \\
 I(3\omega) &\propto E_0^6 \left| \chi_{cr}^{(3)} \pm \chi_m^{(4)} M \right|^2 = \\
 &= E_0^6 \left( \left| \chi_{cr}^{(3)} \right|^2 + \left| \chi_m^{(4)} \right|^2 M^2 \pm 2 \left| \chi_{cr}^{(3)} \right| \left| \chi_m^{(4)} \right| M \cos(\varphi_2) \right), \quad (3.2)
 \end{aligned}$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  представляют разность фаз между оптическими волнами, вызванными кристаллографическим и магнитным вкладом в ГВГ и ГТГ, соответственно. Появление в формулах для интенсивностей ГВГ и ГТГ членов, пропорциональных намагниченности  $M$ , обусловлено интерференцией этих волн в спектральной области, где оптическое поглощение отлично от нуля, а оптические фазы  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  могут быть отличными от  $90^\circ$ . Знаки  $+/-$  относятся к противоположным проекциям намагниченности  $\mathbf{M}$ . Симметричные свойства тензоров  $\hat{\chi}_{cr}^{(2)}$ ,  $\hat{\chi}_m^{(3)}$ ,  $\hat{\chi}_{cr}^{(3)}$  и  $\hat{\chi}_m^{(4)}$  строго определяются кристаллографической точечной группой. Отличные от нуля компоненты тензоров  $\hat{\chi}_{cr}^{(2)}$  и  $\hat{\chi}_m^{(3)}$  приведены в следующем параграфе, а в табл. 3.1 приведены ненулевые компоненты тензоров  $\hat{\chi}_{cr}^{(3)}$  и  $\hat{\chi}_m^{(4)}$  для точечной группы  $3m$ .

Магнитный контраст ГВГ и ГТГ определяется как нормированная разность интенсивностей сигналов гармоник для противоположных ориентаций намагниченности насыщения в образце:

$$\rho(2\omega) = \frac{I(2\omega, +M) - I(2\omega, -M)}{I(2\omega, +M) + I(2\omega, -M)}, \quad \rho(3\omega) = \frac{I(3\omega, +M) - I(3\omega, -M)}{I(3\omega, +M) + I(3\omega, -M)}. \quad (3.3)$$

**3.1.2. Вращательная анизотропия ГВГ в пленках ферритов-гранатов** Симметричные свойства тензоров  $\hat{\chi}_{cr}^{(2)}$  и  $\hat{\chi}_m^{(3)}$ , описывающих кристаллографический и индуцированный намагниченностью вклады в ГВГ, определяются точечной группой (Т. Г.) кристалла. Соответственно нелинейные магнитооптические эффекты, определяемые этими тензорами будут за-

Таблица 3.1

Ненулевые компоненты нелинейных оптических тензоров  $\hat{\chi}_{cr}^{(3)}$  и  $\hat{\chi}_m^{(4)}$  для точечной группы  $3m$  (пленки ферритов-гранатов типа (111),  $m \perp x$ ) в геометрии  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$

$\chi_{ijkl}^{(3)}$	$\chi_{ijklm}^{(3)}$
$\frac{1}{3}xxxx = \frac{1}{3}yyyy = xyxy = yxyx$	$yyyyx, yxyxy, yxyxy$
	$xxxxx = -\frac{1}{2}yyyyx - yxyxy - \frac{1}{2}yxyxy$
	$xxxyy = \frac{1}{2}yyyyx - \frac{1}{2}yxyxy$
	$xyxyx = -\frac{1}{2}yyyyx + yxyxy - \frac{1}{2}yxyxy$
	$xyxyy = \frac{1}{2}yyyyx + yxyxy$
	$yxyxy = yyyyx - yxyxy + yxyxy$
	$yxyyz = -xxxyz = -\frac{1}{3}xyyyz = \frac{1}{3}yxyxz$

висеть от симметрии кристалла, взаимной ориентации кристалла, намагниченности и поляризаций света на основной и удвоенной частотах.

Для изучения симметричных свойств кристаллографического и индуцированного намагниченностью вкладов в ГВГ часто используется метод вращательной анизотропии, в котором интенсивность ГВГ измеряется как функция азимутального угла образца  $\varphi$  при фиксированных в лабораторной системе входной и выходной поляризаций света и намагниченности за счет внешнего магнитного поля (см. рис. 3.1). Ниже мы получим формулы, описывающие вращательную анизотропию для кристаллографического и индуцированного намагниченностью вкладов в ГВГ для различных кристаллографических классов.

**Кристаллографический вклад в ГВГ** На рис. 3.1 показана геометрия эксперимента для наблюдения ГВГ. Образец ( $xyz$  — система координат, связанная с образцом) может поворачиваться на угол  $\varphi$  в лабораторной системе координат  $XYZ$  так, что  $z \parallel Z$ . Свет на основной и удвоенной частотах распространяется параллельно нормали к поверхности образца  $\mathbf{k}_1 \parallel \mathbf{k}_2 \parallel \mathbf{n} \parallel z$ . Внешнее магнитное поле может быть приложено вдоль нормали  $\mathbf{n}$  (продольная или фарадеевская геометрия), при этом возникает намагниченность  $\mathbf{M}_{long.}$ , или перпендикулярно нормали  $\mathbf{n}$  (поперечная геометрия или геометрия Фогта), намагниченность —  $\mathbf{M}_{trans.}$  При расчете интенсивности сигналов ГВГ после анализатора необходимо вычислить нелинейную поляризацию в лабораторной системе координат, а интенсивность является квадратичной функцией нелинейной поляризации  $I(2\omega) \propto P(2\omega)^2$ .

Нелинейная поляризация, возбуждаемая в образце, может быть записана так

$$p_i = \chi_{ijk}^{(2)} e_j e_k, \quad (3.4)$$

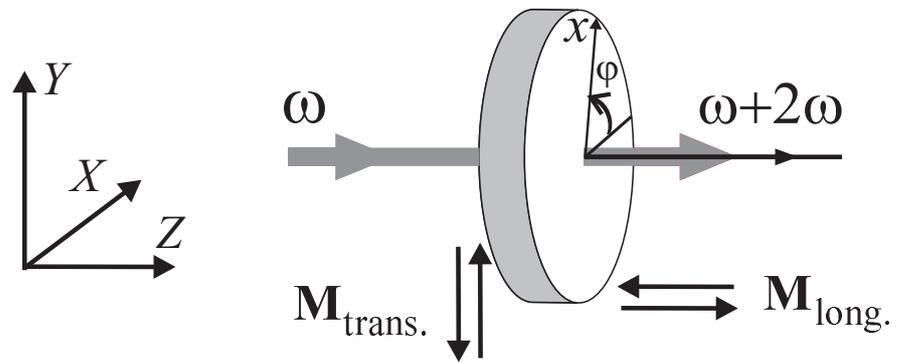


Рисунок 3.1. Экспериментальная геометрия в методе вращательной анизотропии ГВГ

где  $p_i$ ,  $e_j$  и  $e_k$  компоненты нелинейной поляризации и электрического поля волны на основной частоте в системе координат, связанной с образцом. Ниже приведены формулы для связи компонент нелинейной поляризации и электрического поля волны в лабораторной системе координат (строчные латинские буквы) и системе координат, связанной с образцом (прописные латинские буквы). Для электрического поля волны:

$$\begin{aligned} e_x &= E_X \cos \varphi + E_Y \sin \varphi, \\ e_y &= -E_X \sin \varphi + E_Y \cos \varphi, \end{aligned} \quad (3.5)$$

для нелинейной поляризации:

$$\begin{aligned} P_X &= p_x \cos \varphi - p_y \sin \varphi, \\ P_Y &= p_x \sin \varphi + p_y \cos \varphi. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Симметрия кристалла накладывает ограничения на возможные ненулевые компоненты тензоров  $\hat{\chi}^{(2)}$  и  $\hat{\chi}^{(3)}$ . В табл. 3.2 приведены ненулевые компоненты нелинейных оптических тензоров  $\hat{\chi}^{(2)}$  и  $\hat{\chi}^{(3)}$ , существенные в геометрии эксперимента, показанной на рис. 3.1. Используя обозначения, приведенные в этой таблице, а также формулы (3.5) и (3.6), можно рассчитать нелинейную поляризацию  $P_{IJ}^{cr}$  по следующим выражениям:

$$\begin{aligned} P_{XX}^{cr} &= E_X^2 [A \cos^3 \varphi - (D + 2C) \cos^2 \varphi \sin \varphi + \\ &\quad + (G + 2F) \cos \varphi \sin^2 \varphi - B \sin^3 \varphi], \\ P_{XY}^{cr} &= E_X^2 [D \cos^3 \varphi + (A - 2F) \cos^2 \varphi \sin \varphi + \\ &\quad + (B - 2C) \cos \varphi \sin^2 \varphi + G \sin^3 \varphi], \\ P_{YX}^{cr} &= E_Y^2 [G \cos^3 \varphi - (B - 2C) \cos^2 \varphi \sin \varphi + \\ &\quad + (A - 2F) \cos \varphi \sin^2 \varphi - D \sin^3 \varphi], \\ P_{YY}^{cr} &= E_Y^2 [B \cos^3 \varphi + (G + 2F) \cos^2 \varphi \sin \varphi + \\ &\quad + (D + 2C) \cos \varphi \sin^2 \varphi + A \sin^3 \varphi]. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Таблица 3.2

Ненулевые компоненты тензоров  $\chi_{ijk}^{(2)}$  и  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  для геометрии, показанной на рис. 3.1

$\chi_{ijk}^{(2)}$	$\chi_{ijkl}^{(3)} (\mathbf{M} \parallel Y)$	$\chi_{ijkl}^{(3)} (\mathbf{M} \parallel Z)$
$xxx = A$	$xxxx = a$	$xxxz = l$
$yyy = B$	$yyyy = b$	$yyyz = m$
$xyx = yxy = C$	$xxxy = c$	$xyxz = yxzx = n$
$yxx = D$	$yxxy = xxyx = d$	$yxxz = p$
$yyx = yxy = F$	$yyxx = d_1$	$yyxz = yxyz = s$
$xyy = G$	$yyyx = f$	$xyyz = t$
	$yxxy = yxyx = g$	
	$xyyy = g_1$	
	$xxyy = xyxy = h$	
	$xyyx = h_1$	
	$yyxx = yxyx = k$	
	$yxxy = k_1$	

Для  $P_{IJ}^{cr}$  индекс  $I$  обозначает поляризацию для света на основной частоте, а индекс  $J$  – поляризацию для света ГВГ.

В табл. 3.3 приведены ненулевые компоненты для нелинейных тензоров третьего и четвертого ранга для нескольких точечных групп. Кристаллографический вклад в нелинейную поляризацию  $\mathbf{P}(2\omega)$  зануляется для Т. Г.  $4mm$  и  $mm2$ .

В дополнение к формулам (3.7) можно записать такие же формулы для циркулярно-поляризованного света на основной частоте. Для этого формулы (3.5) необходимо заменить на следующие:

$$e_x = E_0 e^{\pm i\varphi}, \quad e_y = \pm i E_0 e^{\pm i\varphi}, \quad (3.8)$$

где знак  $\pm$  соответствует правой (+) или левой (–) поляризации падающего света, соответственно. Тогда, нелинейная поляризация  $P_{CJ}^{cr}$  ( $C$  обозначает циркулярную поляризацию световой волны на основной частоте) может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} P_{CX}^{cr} &= E_0^2 e^{\pm 2i\varphi} [(A - G) \cos \varphi \pm \\ &\quad \pm 2i(C \cos \varphi - F \sin \varphi) + (B - D) \sin \varphi], \\ P_{CY}^{cr} &= E_0^2 e^{\pm 2i\varphi} [(D - B) \cos \varphi \pm \\ &\quad \pm 2i(F \cos \varphi + C \sin \varphi) + (A - G) \sin \varphi]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

**Индукцированный намагниченностью вклад в ГВГ в поперечной геометрии** Для вывода нелинейной поляризации  $P_{IJ}^{mt}$ , связанной с намагниченностью образца  $\mathbf{M}$  в поперечной геометрии  $\mathbf{M} \parallel Y$  (см. рис. 3.1) были использованы компоненты тензоров второй колонки табл. 3.2. Формулы для преобразования намагниченности  $\mathbf{M}$  записываются так

$$m_x = M_Y \sin \varphi, \quad m_y = M_Y \cos \varphi. \quad (3.10)$$

Таблица 3.3

Ненулевые компоненты тензоров  $\chi_{ijk}^{(2)}$  и  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  для нескольких Т. Г. кристаллов в поперечной и продольной геометриях

P. G.	$\chi_{ijk}^{(2)}$	$\chi_{ijkl}^{(3)}$ ( <b>M</b>    <i>Y</i> )	$\chi_{ijkl}^{(3)}$ ( <b>M</b>    <i>Z</i> )	<i>hkl</i>
1	<i>A, B, C,</i> <i>D, F, G</i>	<i>a, b, c, d,</i> <i>d<sub>1</sub>, f, g, g<sub>1</sub>,</i> <i>h, h<sub>1</sub>, k, k<sub>1</sub></i>	<i>l, m, n,</i> <i>p, s, t</i>	(110)
<i>m</i> ( <i>z</i>    [210])	<i>B, C, D</i>	<i>c, d, d<sub>1</sub></i> <i>f, g, g<sub>1</sub></i>	<i>l, s, t</i>	(210)
<i>3m</i>	<i>A = -F</i> <i>= -G</i>	<i>c = -2d - d<sub>1</sub></i> <i>= -f = 2g + g<sub>1</sub></i>	<i>m = -n</i> <i>= -p</i>	(111)
<i>mm2</i>	—	<i>c, d, d<sub>1</sub>, f, g, g<sub>1</sub></i>	—	(110)
<i>4mm</i>	—	<i>c = -f, d = -g</i> <i>d<sub>1</sub> = -g<sub>1</sub></i>	—	(001)

Нелинейная поляризация в системе координат, связанной с образцом, записывается как  $p_i = \chi_{ijkl}^{(3)} e_j e_k e_l$ . Используя формулы (3.5), (3.6) и (3.10), можно записать индуцированный намагниченностью вклад в нелинейную поляризацию в поперечной геометрии:

$$\begin{aligned}
P_{XX}^{mt} &= E_X^2 M_Y [c \cos^4 \varphi + (a - k_1 - 2h) \cos^3 \varphi \sin \varphi + \\
&\quad + (2g + g_1 - 2d - d_1) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \\
&\quad + (h_1 - b + 2k) \cos \varphi \sin^3 \varphi - f \sin^4 \varphi], \\
P_{XY}^{mt} &= E_X^2 M_Y [k_1 \cos^4 \varphi + (c + d_1 - 2g) \cos^3 \varphi \sin \varphi + \\
&\quad + (a + b - 2k - 2h) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \\
&\quad + (g_1 + f - 2d) \cos \varphi \sin^3 \varphi + h_1 \sin^4 \varphi], \\
P_{YX}^{mt} &= E_Y^2 M_Y [g_1 \cos^4 \varphi + (2h + h_1 - b) \cos^3 \varphi \sin \varphi + \\
&\quad + (c + 2d - f - 2g) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \\
&\quad + (a - 2k - k_1) \cos \varphi \sin^3 \varphi - d_1 \sin^4 \varphi], \\
P_{YY}^{mt} &= E_Y^2 M_Y [b \cos^4 \varphi + (f + 2g + g_1) \cos^3 \varphi \sin \varphi + \\
&\quad + (2k + k_1 + 2h + h_1) \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi + \\
&\quad + (c + 2d + d_1) \cos \varphi \sin^3 \varphi + a \sin^4 \varphi]. \tag{3.11}
\end{aligned}$$

Ненулевые компоненты тензора  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  для различных Т. Г. кристаллов приведены в табл. 3.3.

**Индукцированный намагниченностью вклад в ГВГ в продольной геометрии** Индуцированный намагниченностью вклад в нелинейную поляризацию в продольной геометрии  $\mathbf{M} \parallel Z$  можно записать следующим об-

разом

$$\begin{aligned}
P_{XX}^{ml} &= E_X^2 M_z [l \cos^3 \varphi - (p + 2n) \cos^2 \varphi \sin \varphi + \\
&\quad + (t + 2s) \cos \varphi \sin^2 \varphi - m \sin^3 \varphi], \\
P_{XY}^{ml} &= E_X^2 M_z [p \cos^3 \varphi + (l - 2s) \cos^2 \varphi \sin \varphi + \\
&\quad + (m - 2n) \cos \varphi \sin^2 \varphi + t \sin^3 \varphi], \\
P_{YX}^{ml} &= E_Y^2 M_z [t \cos^3 \varphi - (m - 2n) \cos^2 \varphi \sin \varphi + \\
&\quad + (l - 2s) \cos \varphi \sin^2 \varphi - p \sin^3 \varphi], \\
P_{YY}^{ml} &= E_Y^2 M_z [m \cos^3 \varphi + (t + 2s) \cos^2 \varphi \sin \varphi + \\
&\quad + (p + 2n) \cos \varphi \sin^2 \varphi + l \sin^3 \varphi]. \tag{3.12}
\end{aligned}$$

Необходимые компоненты тензоров могут быть найдены в табл. 3.2 и 3.3. Так же, как и для кристаллографического вклада, индуцированный намагниченностью вклад в нелинейную поляризацию в продольной геометрии за- нуляется для Т. Г. кристаллов  $4mm$  и  $mm2$ .

В продольной геометрии для циркулярно-поляризованного света (см. формулы (3.8)) можно получить уравнения для связи нелинейной поляризации с намагниченностью образца:

$$\begin{aligned}
P_{CX}^{ml} &= E_0^2 M_z e^{\pm 2i\varphi} [(l - t) \cos \varphi \pm \\
&\quad \pm 2i(n \cos \varphi - s \sin \varphi) + (m - p) \sin \varphi], \\
P_{CY}^{ml} &= E_0^2 M_z e^{\pm 2i\varphi} [(p - m) \cos \varphi \pm \\
&\quad \pm 2i(s \cos \varphi + n \sin \varphi) + (l - t) \sin \varphi]. \tag{3.13}
\end{aligned}$$

### 3.1.3. Экспериментальные результаты по ГВГ в пленках гранатов и их обсуждение

**Эффекты кристаллической анизотропии, связанной с тензором  $\hat{\chi}^{(2)}$**

Согласно феноменологическому рассмотрению, приведенному выше, ГВГ

при нормальном падении света ожидается только для пленок гранатов с ориентацией подложки (111) и (210), а для пленок типа (001) и (110) ГВГ в размагниченном образце запрещена. Было обнаружено, что ГВГ от пленок типа (111) и (210) хорошо согласуется с теоретическим предсказанием. В пленке типа (001) сигналы ГВГ не были зафиксированы при нормальном падении света. Однако, вопреки ожиданиям, в пленках типа (110) ГВГ была обнаружена для всех исследованных образцов. Таким образом, пленки гранатов, выращенные эпитаксиально на подложках с ориентацией (001), (111) и (210), воспроизводят симметрию поверхности подложки, в то время как для пленки типа (110) это правило не выполняется.

Экспериментальные результаты по вращательной анизотропии генерации второй оптической гармоники даются ниже для пленок ферритов-гранатов, выращенных на различных типах подложки с различной кристаллографической ориентацией. Конкретный вид зависимости для вращательной анизотропии интенсивности ГВГ описывается формулами (3.7). Симметрия рисунка вращательной анизотропии интенсивности ГВГ должна соответствовать или быть выше кристаллографической симметрии пленок гранатов.

#### **Пленки типа (001) (Т. Г. $4mm$ )**

Пленки данной ориентации не показали какого-либо кристаллографического вклада в ГВГ в соответствии с симметричным рассмотрением (см. табл.3.3).

#### **Пленки типа (111) (Т. Г. $3m$ )**

В соответствии с табл.3.3 и уравнениями (3.7) можно получить:

$$\begin{aligned} P_{XX}^{cr} &= E_X^2 A \cos 3\varphi, & P_{XY}^{cr} &= E_X^2 A \sin 3\varphi, \\ P_{YX}^{cr} &= -E_Y^2 A \cos 3\varphi, & P_{YY}^{cr} &= -E_Y^2 A \sin 3\varphi. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Для интенсивности ГВГ получаем  $I(2\omega) \propto \cos^2 3\varphi$  для  $XX$  и  $YX$  входной-

выходной поляризационных комбинаций,  $I(2\omega) \propto \sin^2 3\varphi$  – для  $XU$  и  $YU$  поляризационных комбинаций. Т. о., вид вращательной анизотропии интенсивности ГВГ в пленках типа (111) – это характерная шестилепестковая зависимость, которая отражает кристаллографическую симметрию  $3m$ . Такая зависимость наблюдалось экспериментально, это показано на рис. 3.2.

Симметрия рисунка вращательной анизотропии интенсивности ГВГ выше, чем симметрия кристалла (ось симметрии шестого порядка в первом случае и ось симметрии третьего порядка во втором случае). Это является следствием того, что на эксперименте измеряется интенсивность ГВГ, которая является квадратичной функцией нелинейной поляризации. Информация о фазе ГВГ может быть получена при использовании дополнительной кварцевой пластинки, дающей опорный сигнал ГВГ.

Другой важной особенностью являются поляризационные характеристики сигналов ГВГ. Используя формулу (3.14), угол вращения плоскости поляризации света на удвоенной частоте может быть записана как  $\psi = \arctan(P_{XY}^{cr}/P_{XX}^{cr}) = 3\varphi$  для  $X$ -поляризации линейно-поляризованного света на основной частоте. Это означает, что вращение образца вокруг нормали к плоскости поверхности на угол  $\varphi$  будет приводить к вращению плоскости поляризации света ГВГ на угол  $3\varphi$ .

### **Пленки типа (210) (Т. Г. $m$ )**

Для этой симметрии нелинейная поляризация может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} P_{XX}^{cr} &= E_X^2 [-(D + 2C) \sin \varphi + (2C - B + D) \sin^3 \varphi], \\ P_{XY}^{cr} &= E_X^2 [(B - 2C) \cos \varphi + (2C - B + D) \cos^3 \varphi], \\ P_{YX}^{cr} &= E_Y^2 [-(B - 2C) \sin \varphi - (2C - B + D) \sin^3 \varphi], \\ P_{YY}^{cr} &= E_Y^2 [(D + 2C) \cos \varphi - (2C - B + D) \cos^3 \varphi]. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Эти выражения хорошо описывают экспериментальные данные по измере-

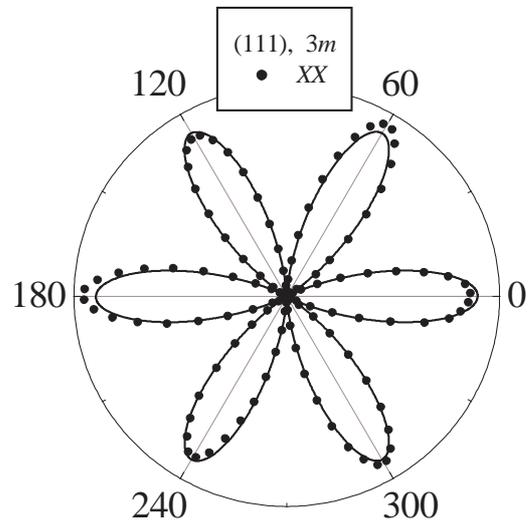


Рисунок 3.2. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа (111)

нию анизотропии ГВГ для пленок типа (210) (см. рис. 3.3).

### **Пленки типа (110) (Т. Г. $mm2$ , $m$ или $1$ ?)**

Для пленок с ориентацией типа (110) вторая гармоника не ожидается при нормальном падении света. Тем не менее это не подтверждается в эксперименте. Это означает, что в действительности симметрия таких пленок ниже, чем  $mm2$ . Измерение вращательной анизотропии ГВГ может быть использовано для выявления действительной симметрии пленок этого типа. Анизотропия ГВГ для двух различных пленок типа (110) (см. табл.2.1) показана на рис. 3.4а и 3.4б. Видно, что в обоих случаях есть заметные сигналы ГВГ, сравнимые по величине с сигналами ГВГ, которые наблюдались в пленках типа (111). ГВГ в первой пленке (110) (см. рис. 3.4а) может быть хорошо описана зависимостями интенсивности ГВГ, рассчитанными для Т. Г.  $m$ , а данные по ГВГ для второй пленки (см. рис. 3.4б) говорят о том, кристаллографическая симметрия самая низкая, т. е. Т. Г. — 1.

Суммируя совокупность данных, полученных по вращательной анизотропии ГВГ, можно сделать вывод, что в большинстве измеренных пленок ферритов-гранатов характерный вид анизотропии ГВГ соответствует тому, который ожидается на основе феноменологического анализа. Для пленок типа (110) можно предположить, что структурные искажения являются достаточно сильными в этих пленках, что приводит к понижению кристаллографической симметрии. Поэтому метод ГВГ может служить альтернативным методом для определения действительных Т. Г. в пленках гранатов, что может быть затруднительным или невозможным при использовании других методов.

**Влияние намагниченности на ГВГ в поперечной геометрии** Возникновение магнитного порядка в кристалле с нецентросимметричной Т. Г. приводит к понижению симметрии и появлению ненулевых компонент нели-

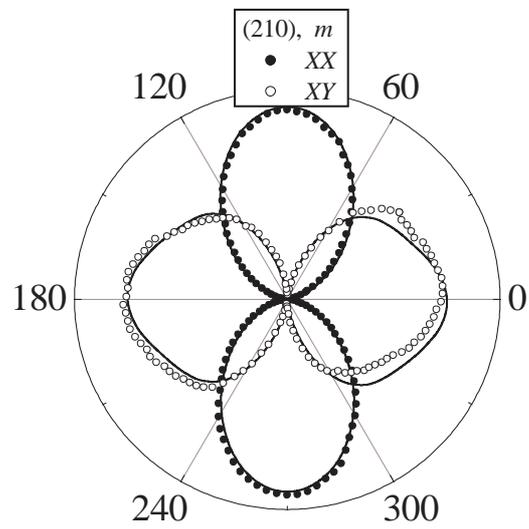


Рисунок 3.3. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа (210)

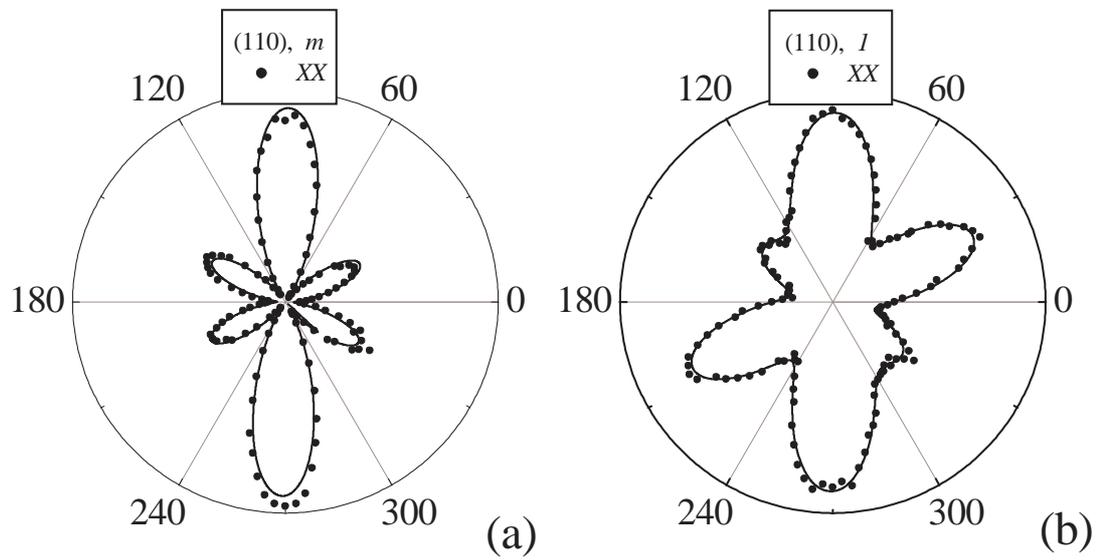


Рисунок 3.4. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа (110)

нейного оптического тензора  $\hat{\chi}^{(3)}$ . При этом, сосуществование кристаллографического и магнитного вкладов, определяемых тензорами  $\hat{\chi}^{(2)}$  и  $\hat{\chi}^{(3)}$ , соответственно, может приводить к интерференции оптических волн на удвоенной частоте. Формула (3.2) описывает полную интенсивность сигнала в процессе ГВГ. Наличие двух источников волн — кристаллографического и магнитного — приводит к появлению интерференционного члена, пропорционального намагниченности, в общей интенсивности ГВГ. Если магнитный вклад сравнимым по величине с кристаллографическим вкладом, тогда могут возникать большие по амплитуде новые магнитооптические явления. Некоторые такие явления будут описаны ниже. Поперечная геометрия ( $\mathbf{M} \perp \mathbf{k}$ ) является удобной для наблюдения нелинейных магнитооптических явлений, поскольку линейные магнитооптические эффекты (эффект Фарадея, магнитный циркулярный дихроизм) в этой геометрии не проявляются.

**Нелинейные магнитооптические эффекты, линейные по намагниченности  $\mathbf{M}$**  В нашей работе было впервые экспериментально показано, что существует нелинейный магнитооптический эффект, линейный по намагниченности  $\mathbf{M}$  в поперечной геометрии [97]. Этот эффект является следствием возникающей интерференции между нелинейными оптическими волнами, источником которых являются нелинейные поляризации  $\mathbf{P}^{cr}$  и  $\mathbf{P}^m$ . Необходимо отметить, что в линейной оптике в поперечной геометрии при нормальном падении света существуют лишь эффекты пропорциональные квадрату намагниченности  $M^2$  (магнитное линейное двупреломление и дихроизм). На рис. 3.5 показаны результаты по измерению вращательной анизотропии ГВГ в пленке типа (111). Приведены также аппроксимационные кривые, рассчитанные по формулам для интенсивности ГВГ (Т. Г. 3*m*). Рассчитанные зависимости интенсивности ГВГ хорошо соответствуют экспериментальным данным. Для поляризационной комбинации  $XX$  наблю-

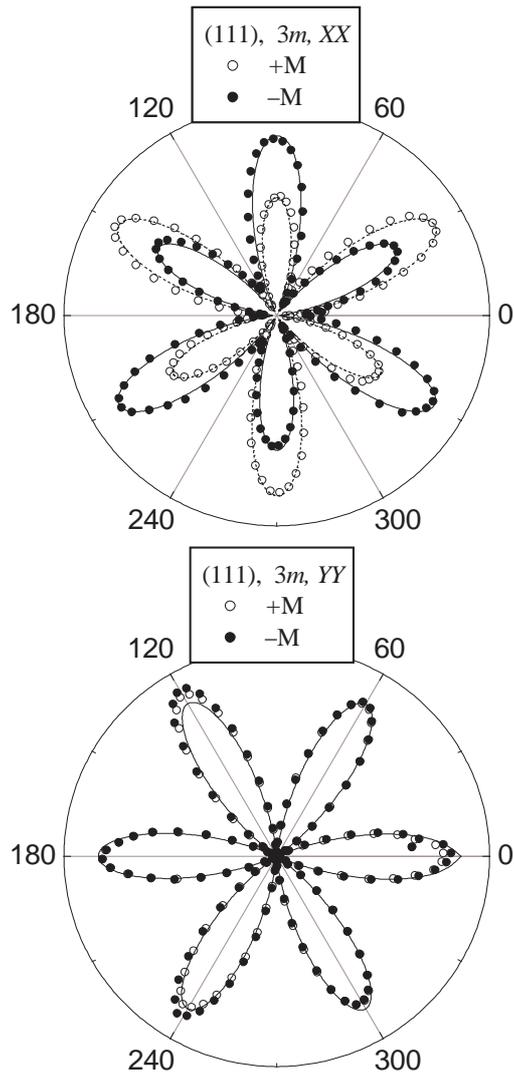


Рисунок 3.5. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа (111). Приведены данные для двух типов поляризационных комбинаций XX и YY и двух различных направлений намагниченности

даются наиболее существенные изменения интенсивности ГВГ, связанные с изменением направления намагниченности вдоль оси  $x$ .

На рис. 3.6 показаны результаты по измерению вращательной анизотропии ГВГ в пленке типа (210). Приведены также аппроксимационные кривые, рассчитанные по формулам для интенсивности ГВГ (Т. Г.  $m$ ). Как видно из формул (3.11) индуцированный намагниченностью вклад в нелинейную поляризацию в поперечной геометрии для этой Т. Г. существует для всех поляризационных комбинаций. На эксперименте наблюдаются очень сильные изменения интенсивности ГВГ, связанные с изменением направления намагниченности вдоль оси  $x$ .

Сравнивая рис. 3.6 и рис. 3.3, можно легко увидеть исчезновение одной плоскости симметрии в полярном графике, построенном для эксперимента по переключению намагниченности (рис. 3.6).

Пленки типа (110) необходимо обсуждать отдельно. В соответствии с симметрией рассмотрением, пленки такого типа должны обладать Т. Г.  $mm2$ . Для этой точечной группы ГВГ запрещена при нормальном падении света. Тем не менее в эксперименте были обнаружены достаточно сильные сигналы ГВГ в геометрии, показанной на рис. 3.1.

На рис. 3.7 и 3.8 показаны результаты по измерению вращательной анизотропии интенсивности ГВГ для двух пленок типа (110). Экспериментальные данные были аппроксимированы с использованием формул для двух точечных групп  $m$  и  $1$ . Результаты аппроксимации показаны на рис. 3.7 и 3.8 линиями. Видно хорошее совпадение между экспериментальными и рассчитанными значениями интенсивности ГВГ, что позволяет сделать вывод о понижении симметрии пленок типа (110). Такое понижение симметрии может быть связано со структурными искажениями в процессе эпитаксиального роста пленок. Эти искажения являются достаточно сильными, что легко фиксируется по измерениям вращательной анизотропии интенсивности

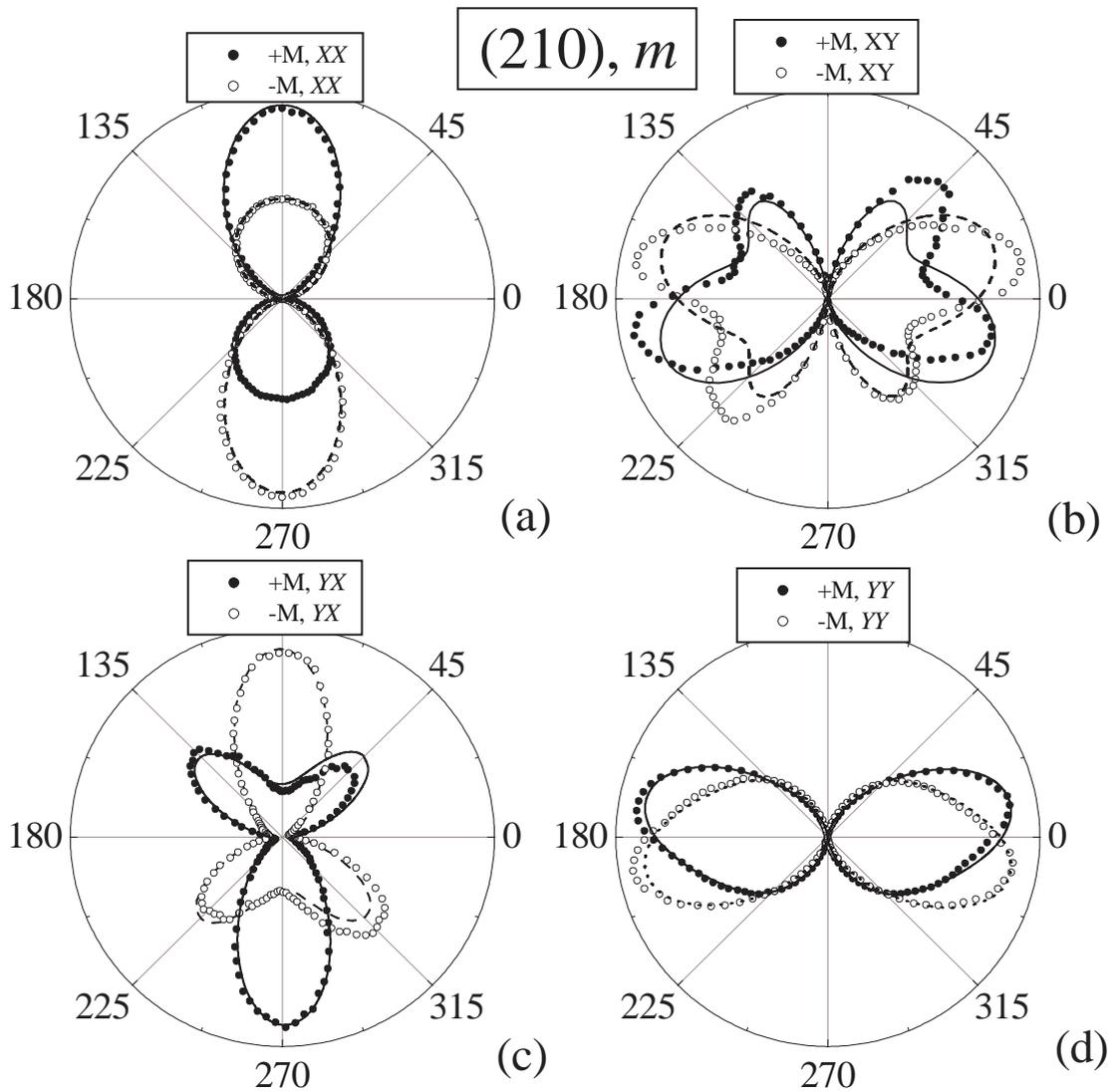


Рисунок 3.6. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа  $(210)$ . Приведены данные для четырех типов поляризационных комбинаций  $XX$ ,  $XY$ ,  $YX$  и  $YY$  и двух различных направлений намагниченности

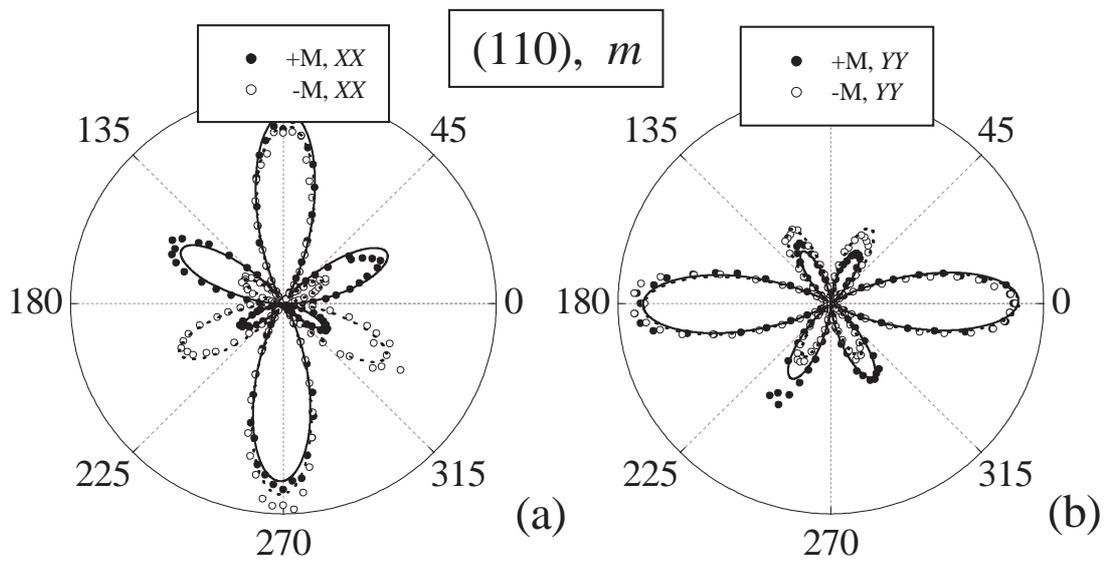


Рисунок 3.7. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа  $(110)$ . Приведены данные для двух типов поляризационных комбинаций  $XX$  и  $YY$  и двух различных направлений намагниченности

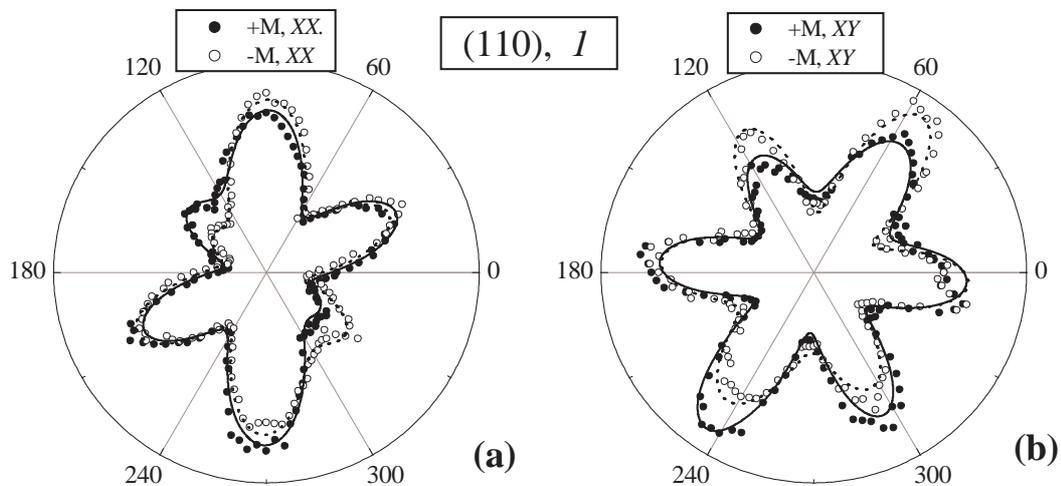


Рисунок 3.8. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа (110). Приведены данные для двух типов поляризационных комбинаций XX и XY и двух различных направлений намагниченности

ГВГ.

### **Нелинейные магнитооптические эффекты, пропорциональные $M^2$**

Пленки типа (001) обладают Т. Г.  $4mm$ , для которой кристаллографический вклад запрещен при нормальном падении света. Однако индуцированный намагниченностью вклад в ГВГ не зануляется в этой геометрии. Отсутствие интерференции в этом случае означает, что интенсивность ГВГ не является чувствительной к изменению знака намагниченности, и может лишь наблюдаться квадратичная зависимость от намагниченности  $M^2$ .

В пленках типа (001) сигналы ГВГ не наблюдались в размагниченном образце. В этом случае пленки обладали доменной структурой с намагниченностью, ориентированной вдоль оси  $z$ , поэтому не было индуцированного намагниченностью вклада (см. табл. 3.3). При приложении внешнего магнитного поля больше поля анизотропии, намагниченность может быть развернута в плоскость образца ( $\mathbf{M} \parallel Y$ ). В этом случае ГВГ может наблюдаться, причем интенсивность ГВГ будет квадратичной по намагниченности, т. к.  $I(2\omega) \sim P^2(2\omega) \sim M^2(0)$ . Т. о., нелинейный оптический отклик на удвоенной частоте для пленок гранатов типа (001) может быть "включен" посредством внешнего магнитного поля [96, 97]. На рис.3.9 показаны результаты по измерению вращательной анизотропии интенсивности ГВГ для пленки типа (001). Результаты показывают четырехлепестковую вращательную анизотропию, характерную для Т. Г.  $4mm$ . Видно хорошее совпадение между экспериментальными и рассчитанными значениями интенсивности ГВГ (показаны сплошной линией на рис.3.9).

**3.1.4. Нелинейные магнитооптические эффекты в продольной геометрии** В продольной геометрии линейные магнитооптические эффекты — эффект Фарадея и магнитный циркулярный дихроизм — приво-

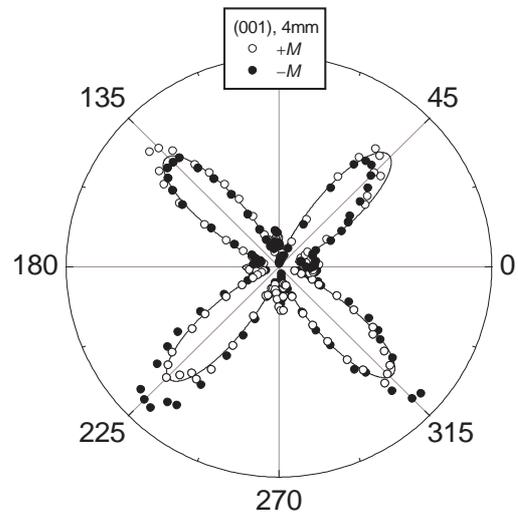


Рисунок 3.9. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа (001). Приведены данные для двух направлений намагниченности

дят к вращению плоскости поляризации и эллиптичности света в намагниченном образце. Эти эффекты необходимо учитывать при изучении индуцированной намагниченностью ГВГ в данной геометрии. Это сравнительно легко сделать на основной частоте света для большинства образцов, т. к. это область прозрачности. На удвоенной частоте линейные магнитооптические эффекты могут быть сильнее [126], однако, это область сильного поглощения. Толщина слоя, из которого происходит выход света ГВГ, менее  $1 \mu\text{m}$ , поэтому линейные магнитооптические эффекты могут быть меньшими по величине, чем аналогичные эффекты на основной частоте. Для расчета нелинейных магнитооптических эффектов в продольной геометрии формулы (3.12) могут быть использованы вместе с коэффициентами, приведенными в табл. 3.2 и 3.3. Интерференция кристаллографического вклада (см. уравнения (3.7)) и магнитного вклада (см. уравнения (3.12)) будет приводить к линейным по намагниченности  $M$  эффектам.

**Линейные по намагниченности  $M$  оптическое вращение и эллиптичность света ГВГ** В продольной геометрии интенсивность ГВГ в пленках типа (111) (Т. Г.  $3m$ ) может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned}
 I_{XX}^{2\omega} &\propto E_X^4 |A \cos 3\varphi + mM_Z \sin 3\varphi|^2, \\
 I_{XY}^{2\omega} &\propto E_X^4 |A \sin 3\varphi - mM_Z \cos 3\varphi|^2, \\
 I_{YX}^{2\omega} &\propto E_Y^4 | - A \cos 3\varphi - mM_Z \sin 3\varphi|^2, \\
 I_{YY}^{2\omega} &\propto E_Y^4 | - A \sin 3\varphi + mM_Z \cos 3\varphi|^2.
 \end{aligned} \tag{3.16}$$

В поперечной геометрии магнитный вклад является изотропным для  $XX$  поляризационных комбинаций и зануляется для  $YY$  поляризационных комбинаций для пленок этого типа. В продольной геометрии это уже не так. Интерференция между кристаллографическим и магнитным вкладами в ГВГ приводит к вращению рисунка (шесть лепестков) вращательной анизотро-

пии ГВГ для любых поляризационных комбинаций. Зная эффект Фарадея на основной и удвоенной частотах, можно оценить возникающий эффект нелинейного вращения на основе экспериментальных данных, приведенных на рис. 3.10.

Эффект нелинейного вращения в некотором смысле подобен линейному эффекту Фарадея, приводящему к вращению плоскости поляризации света. Величина угла нелинейного вращения может быть рассчитана по формуле

$$\alpha = -\arctan\left(\operatorname{Re}\frac{mM_Z}{A}\right). \quad (3.17)$$

Величина нелинейной эллиптичности может быть рассчитана по формуле

$$\epsilon = -\arctan\left(\operatorname{Im}\frac{mM_Z}{A}\right). \quad (3.18)$$

При условии  $mM_Z \ll A$  нелинейное оптическое вращение  $\alpha$  и эллиптичность  $\epsilon$  являются линейными функциями намагниченности  $M$ .

На рис. 3.11 показаны зависимости вращательной анизотропии интенсивности ГВГ для пленки типа (210) (Т. Г.  $m$ ). Нелинейное оптическое вращение отличается от того, которое наблюдается для пленок типа (111), что связано с более низкой симметрией пленок типа (210). Экспериментальные результаты были аппроксимированы с помощью формул (3.2), (3.7), (3.12), используя данные табл. 3.2 и 3.3. Получено хорошее совпадение экспериментальных данных (точки) и рассчитанных значений (линии) интенсивности ГВГ (см. рис. 3.11).

На рис. 3.12 показаны зависимости вращательной анизотропии интенсивности ГВГ для низкосимметричной пленки типа (110) (Т. Г. 1) в продольной геометрии. Также получено хорошее совпадение экспериментальных данных (точки) и рассчитанных значений (линии) интенсивности ГВГ по формулам (3.2), (3.7) и (3.12).

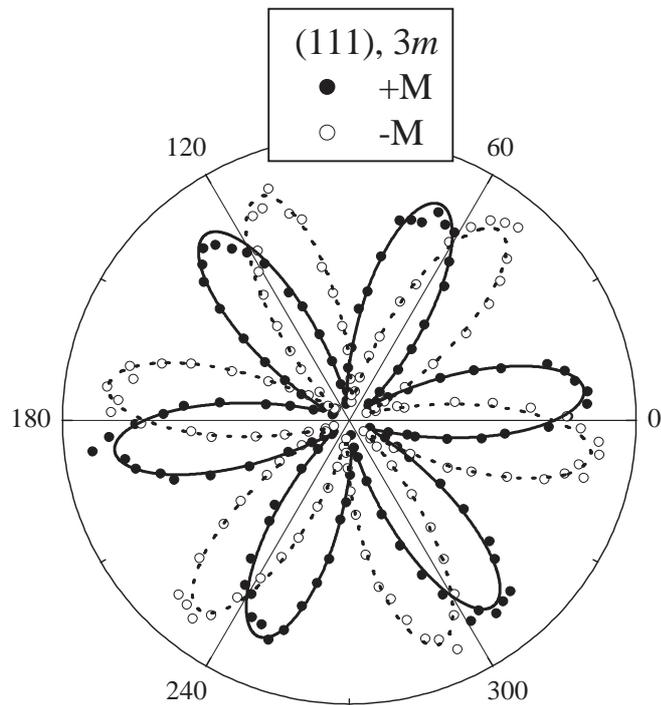


Рисунок 3.10. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа (111) в продольной геометрии. Приведены данные для двух направлений намагниченности

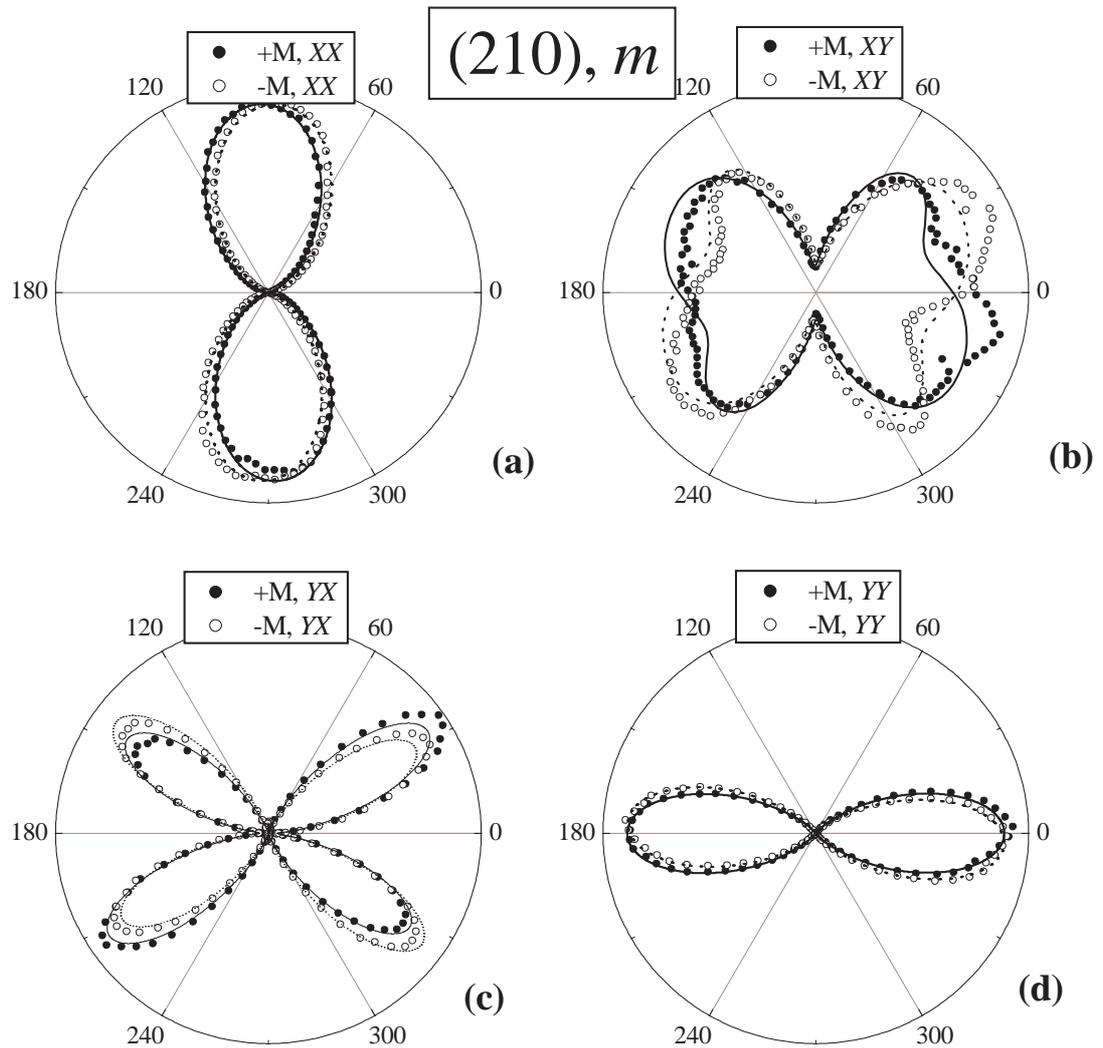


Рисунок 3.11. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа  $(210)$  в продольной геометрии. Приведены данные для двух направлений намагниченности

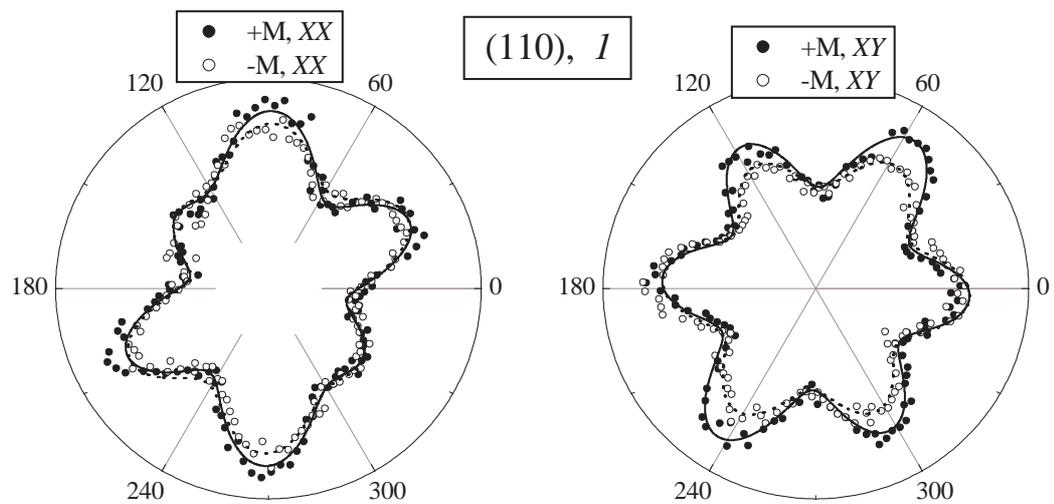


Рисунок 3.12. Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в пленках типа  $(110)$  в продольной геометрии. Приведены данные для двух направлений намагниченности

**Нелинейная асимметрия ГВГ при циркулярной накачке** В приближении тонкой магнитной пленки, т. е., пренебрегая магнитный циркулярный дихроизм на удвоенной частоте  $2\omega$ , интенсивность ГВГ может быть записана для циркулярно-поляризованного света на основной частоте так: [106, 195]:

$$I^{\pm}(2\omega) \propto E_0^4[|A - G \pm 2iC + (l - t)M_z \pm 2inM_z|^2 + |D - B \pm 2iF + (p - m)M_z \pm 2isM_z|^2], \quad (3.19)$$

где знак  $\pm$  обозначает правую/левую поляризацию света на основной частоте, соответственно.

Принцип Онсагера определяет свойства симметрии кинетических коэффициентов при наличии внешнего магнитного поля или намагниченности в образце. Для тензора диэлектрической проницаемости соотношение взаимности Онсагера записывается таким образом [35]:

$$\varepsilon_{ij}(\mathbf{H}) = \varepsilon_{ji}(-\mathbf{H}). \quad (3.20)$$

Как следствие, в линейной оптике для света, распространяющегося вдоль высокосимметричной кристаллографической оси, есть строгое соответствие между обращением намагниченности и сменой циркулярной поляризации от правой к левой. В случае процесса ГВГ эта эквивалентность нарушается. Например, для тонкой магнитной пленки для света, распространяющегося вдоль оптической оси, из формулы (3.19) можно получить следующее соотношение:

$$I^{\pm}(2\omega) \propto E_0^4[|A \pm iC + lM_z \pm inM_z|^2 + |C \mp iA + nM_z \mp ilM_z|^2]. \quad (3.21)$$

Соответствие между сменой знака намагниченности и сменой знака циркулярной поляризации нарушено в области поглощения, где нелинейные тензоры  $\hat{\chi}^{(2)}$  и  $\hat{\chi}^{(3)}$  становятся комплексными. Неэквивалентность возникает

вследствие интерференции кристаллографического вклада, инвариантного по отношению к операции обращения времени, и неинвариантного магнитного вклада в интенсивность ГВГ. Неэквивалентность нарушается для точечных групп кристаллов, приведенных в табл. 3.4. Для тонкой магнитной пленки симметрии  $m (\mathbf{k} \parallel z \parallel [210])$  из формулы (3.19) следует:

$$I^{\pm}(2\omega) \propto E_0^4 [|\pm 2iC + (l - t)M_z|^2 + |D - B \pm 2isM_z|^2]. \quad (3.22)$$

Нелинейная оптическая асимметрия вследствие обращения намагниченности может быть записана с помощью формул (3.3) (магнитный контраст). Нелинейная оптическая асимметрия вследствие смены знака циркулярной поляризации для света на основной частоте ( $E_{\pm}^{\omega}$ ) может быть записана так:

$$\rho_M = \frac{I^{2\omega}(E_+^{\omega}, \mathbf{M}) - I^{2\omega}(E_-^{\omega}, \mathbf{M})}{I^{2\omega}(E_+^{\omega}, \mathbf{M}) + I^{2\omega}(E_-^{\omega}, \mathbf{M})}. \quad (3.23)$$

Эксперименты по наблюдению нелинейной асимметрии ГВГ при циркулярной накачке были выполнены на пропускание при нормальном падении света в фарадеевской геометрии, магнитное поле  $H \simeq 0.23$  Т прикладывалось вдоль оси  $z$  (см. рис. 3.13). В этой геометрии необходимо учесть эффект Фарадея на основной частоте, а на удвоенной частоте этим эффектом можно пренебречь вследствие очень малой эффективной толщины слоя, который служит источником света ГВГ. Поворачивая образец относительно оси  $Z$  в диапазоне  $0 \leq \varphi \leq 360^\circ$  сигналы ГВГ регистрировались для лево- и право-циркулярно-поляризованной накачки. Для проверки состояния поляризации выходящего света, сигналы ГВГ регистрировались как функция азимутального угла  $\varphi$  анализатора.

На рис. 3.14а показана зависимость интенсивности ГВГ как функция азимутального угла  $\varphi$  для двух противоположных направлений намагни-

Таблица 3.4

Нелинейная асимметрия интенсивности ГВГ для различных кристаллографических классов в геометрии  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{M} \parallel z$  в области прозрачности ( $t$ ) и поглощения света ( $a$ ) в кристаллах

Точечная группа	Нелинейная асимметрия вследствие	
	$\chi_{ijk}^{(2)}$ или $\chi_{ijkl}^{(3)}$	$\chi_{ijk}^{(2)}$ и $\chi_{ijkl}^{(3)}$
1, $m$	эллиптическая (а)	эллиптическая (t, а)
3, $\bar{6}$	циркулярная (а)	циркулярная (t, а)
32, $3m$ , $\bar{6}m2$	—	циркулярная (t, а)

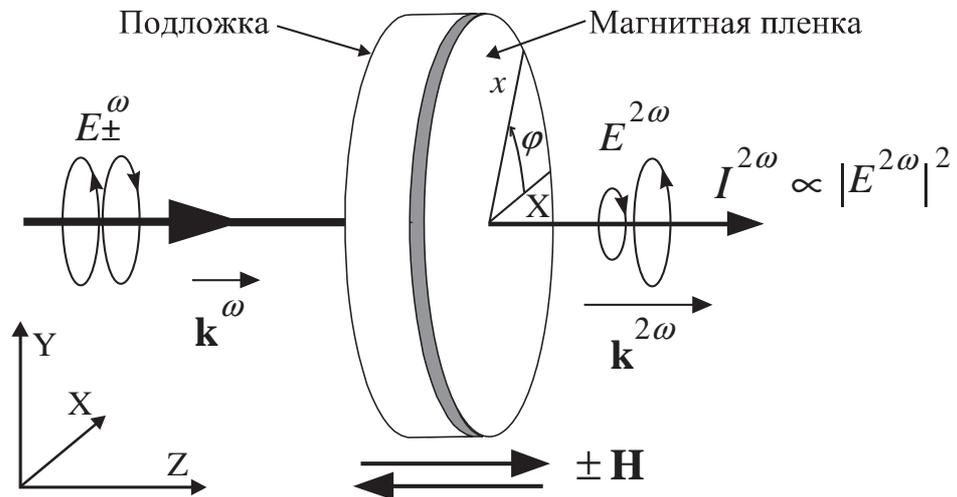


Рисунок 3.13. Геометрия эксперимента для наблюдения нелинейной асимметрии при циркулярной накачке. Система координат  $xuz$  связана с образцом, поворачиваемом относительно лабораторной системы координат  $XYZ$  так, что  $z \parallel Z$

ченности  $\mathbf{M}$  вдоль оси  $z$  в пленке феррита-граната, выращенной на подложке (111). Эта зависимость является "изотропной", т. е. интенсивность ГВГ не зависит от угла  $\varphi$ , что является показателем того, что свет ГВГ поляризован циркулярно для циркулярной накачки. Нелинейная асимметрия возникает вследствие интерференции магнитного и немагнитного вкладов в нелинейную поляризацию  $\mathbf{P}^{2\omega}$ . В геометрии  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{M} \parallel z$  ненулевыми компонентами тензора  $\chi_{ijk}^{(2)}$  являются  $-\chi_{xxx} = \chi_{yux} = \chi_{yxy} = \chi_{xyy}$ , а тензора  $\chi_{ijkl}^{(3)} = -\chi_{yuyz} = \chi_{yxxz} = \chi_{xxyx} = \chi_{xyxz}$  [79]. Для кристаллов с Т. Г.  $3m$  наблюдается эквивалентность между обращением намагниченности и сменой знака циркулярной поляризации накачки в соответствии с формулой (3.21).

На рис. 3.14b показана зависимость интенсивности ГВГ как функция азимутального угла  $\varphi$  для двух противоположных направлений намагниченности  $\mathbf{M}$  и двух противоположных циркулярных поляризаций света накачки для пленки типа (110), имеющей кристаллографическую Т. Г. 1. В геометрии  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{M} \parallel z$  ненулевыми компонентами тензора  $\chi_{ijk}^{(2)}$  являются  $\chi_{xxx}, \chi_{yuy}, \chi_{yxx}, \chi_{xyy}, \chi_{xxy} = \chi_{xyx}, \chi_{yux} = \chi_{yxy}$ . Ненулевые компоненты тензора  $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{xxxz}, \chi_{yuyz}, \chi_{yxxz}, \chi_{xyyz}, \chi_{xxyx} = \chi_{xyxz}, \chi_{yuyz} = \chi_{yxyx}$ . Четыре уровня интенсивности ГВГ наблюдаются на эксперименте в соответствии с формулой (3.19).

На рис. 3.15а показаны спектральные зависимости нелинейной оптической асимметрии  $\rho_M$  для право- и лево-поляризованного света накачки для пленки типа (210) (Т. Г.  $m$ ). Измерения были выполнены без анализатора в геометрии  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{M} \parallel z \parallel [210]$  и  $x \parallel [001]$ . Для этой геометрии ненулевыми компонентами тензора  $\chi_{ijk}^{(2)}$  являются  $\chi_{yuy}, \chi_{yxx}, \chi_{xxy} = \chi_{xyx}$ , а ненулевые компоненты тензора  $\chi_{ijkl}^{(3)} = \chi_{xxxz}, \chi_{xyyz}, \chi_{yuyz} = \chi_{yxyx}$ . Нелинейная оптическая асимметрия  $\rho_M$  имеет одинаковые абсолютные значения, но противоположные знаки для право- и лево-поляризованного света накачки. Эти данные подтверждают эквивалентность между обращением намагниченности и сменой знака циркулярной поляризации света на основной частоте.

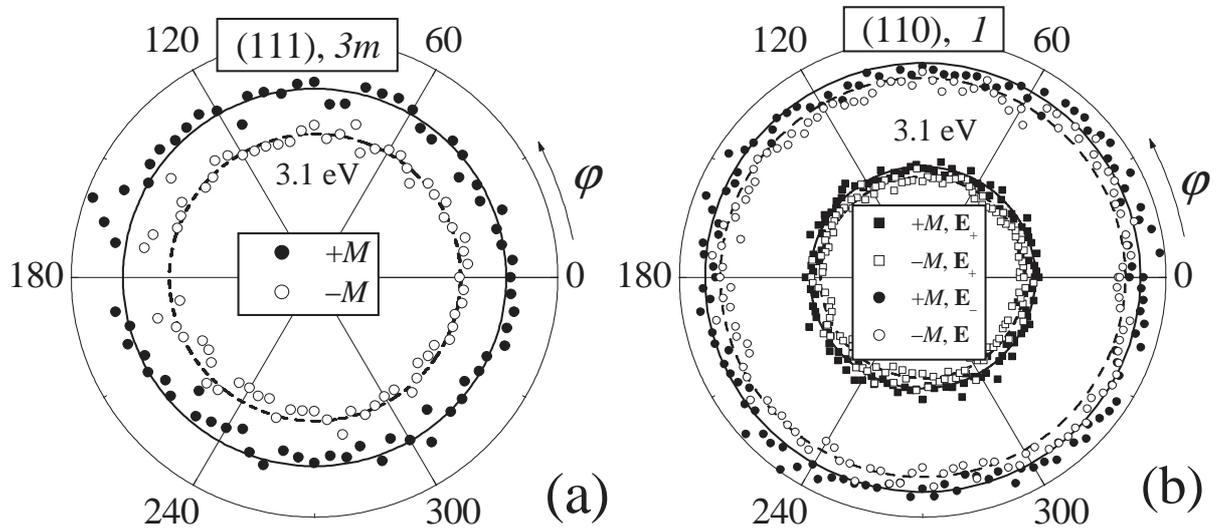


Рисунок 3.14. (а) Интенсивность ГВГ для пленки на подложке с ориентацией (111) (Т. Г.  $3m$ ) как функция азимутального угла анализатора  $\varphi$  для двух противоположных направлений намагниченности. (б) Интенсивность ГВГ для пленки типа (110) (Т. Г. 1) как функция азимутального угла анализатора  $\varphi$  для двух противоположных направлений намагниченности и двух циркулярных поляризации света на основной частоте

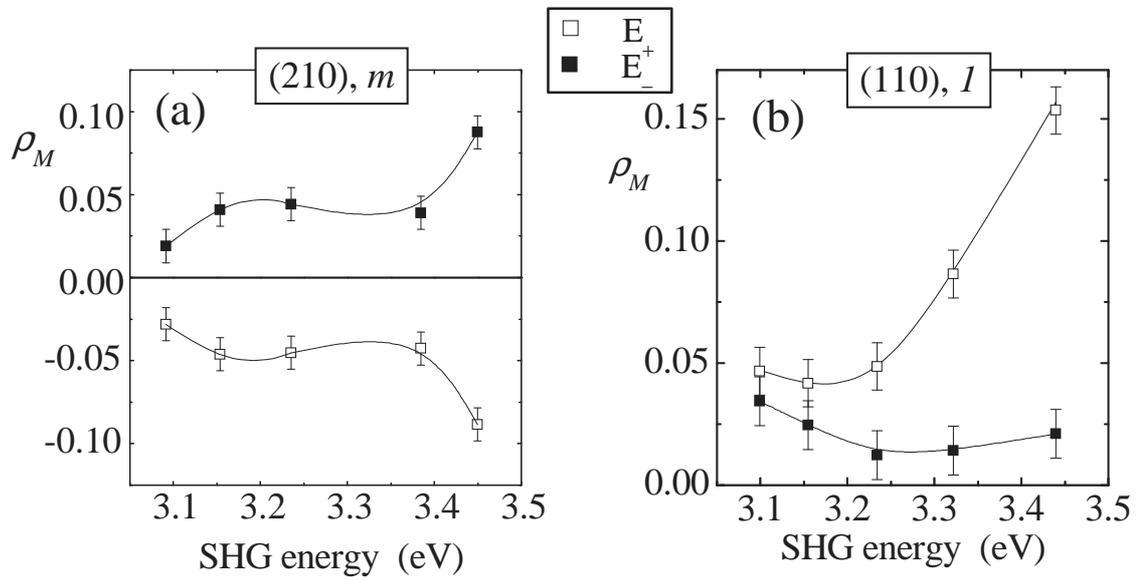


Рисунок 3.15. Спектральные зависимости нелинейной оптической асимметрии  $\rho_M$  для пленок гранатов типа (210) – (a) и типа (110) – (b)

Результаты по спектральному исследованию нелинейной асимметрии  $\rho_M$  в пленках гранатов типа (110) (Т. Г. 1) показаны на рис. 3.15b. Нелинейная асимметрия  $\rho_M$  для двух различных круговых поляризаций света на основной частоте имеет один знак, что доказывает отсутствие эквивалентности между обращением намагниченности и сменой знака циркулярной поляризации света накачки.

Феноменологический подход с использованием приведенных формул для различных точечных групп кристаллов позволяет качественно описать все возникающие нелинейные магнитооптические явления в результате процесса генерации второй оптической гармоники. Для аппроксимации экспериментальных зависимостей интенсивности ГВГ по феноменологическим формулам была использована специальная программа, написанная на языке FORTRAN и учитывающая комплексный характер нелинейных оптических восприимчивостей. Эта программа позволяла получать численные значения необходимых параметров подгонки и их ошибки. В большинстве случаев получены достоверные значения параметров подгонки, т. к. величина ошибок этих параметров была значительно ниже самих величин параметров.

**3.1.5. Влияние температуры и магнитного поля на ГВГ в пленках магнитных гранатов** Температурная зависимость интенсивности света ГВГ в пленке граната  $\text{Bi-YIG/GGG}(111)$  показана на рис. 3.16. Кристаллографический вклад в интенсивность ГВГ уменьшается линейно с увеличением температуры. Интерференционный вклад ( $\propto M$ ) показывает температурную зависимость по критическому закону  $(1 - T/T_C)^{0.61(6)}$ , а индуцированный намагниченностью вклад ( $\propto BM^2$ ) уменьшается по закону  $(1 - T/T_C)^{1.05(8)}$ . При комнатной температуре можно получить отношение между индуцированным намагниченностью и кристаллографическим вкла-

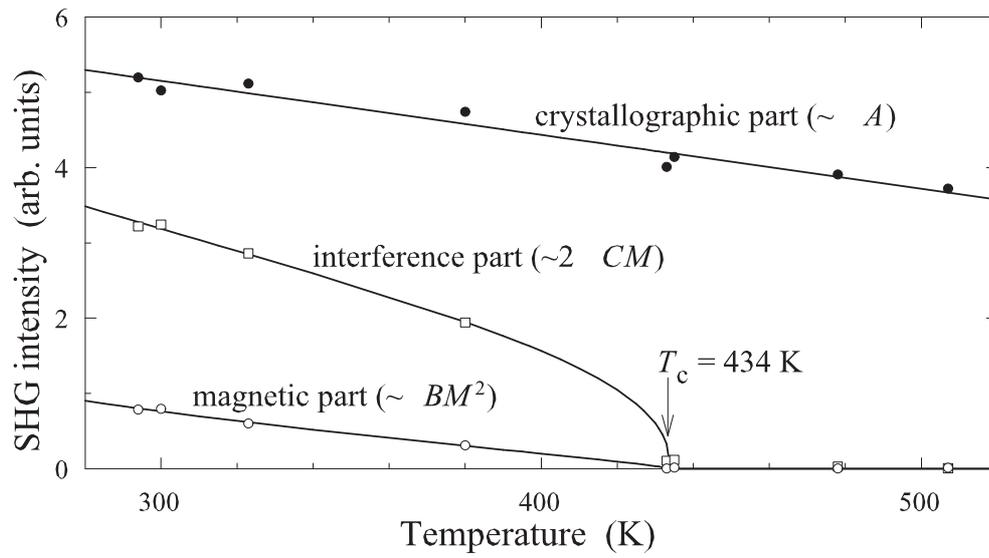


Рисунок 3.16. Температурные изменения кристаллографического, индуцированного намагниченностью и интерференционного вкладов в интенсивность света ГВГ для пленки граната Bi-YIG/GGG(111) [97]

дами  $|\chi^{mag}/\chi^{cr}| = 0.4$  или  $I(2\omega)^{mag}/I(2\omega)^{cr} = 0.16$ . Зависимость интенсивности света ГВГ от приложенного внешнего магнитного поля показана на рис. 3.17 для пленки граната Bi-YIG/SGGG(210).

**3.1.6. Спектральные зависимости ГВГ и ГТГ в пленках ферритов-гранатов** На рис. 3.18а и 3.18б показаны спектры ГВГ в пленке YIG/GGG(111) для двух противоположных ориентаций намагниченности  $\mathbf{M}$  в поперечной геометрии, т. е. при распространении лучей света на основной частоте в направлении, перпендикулярном вектору намагниченности  $\mathbf{M}$ . Приведены зависимости для двух случаев: (а) - сигнал ГВГ, полученный непосредственно от свободной поверхности пленки и (б) - сигнал ГВГ, полученный от интерфейса пленка/подложка. Эти две конфигурации эксперимента приводят к несколько различающимся спектрам ГВГ. В частности, расщепление в области 2.4 eV заметно для свободной поверхности пленки и является замытым для более напряженной поверхности пленки, связанной с подложкой. Следует обратить внимание, что магнитный контраст  $\rho$  изменяется от 0% до 100%. Это свидетельствует о сравнимости величин кристаллографического и магнитного вкладов в ГВГ. Согласно диаграмме электронных уровней энергии, показанной на рис. 2.3, некоторые особенности в спектре ГВГ можно связать с электронными переходами ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$ , находящихся в тетраэдрическом и октаэдрическом кристаллических полях. Две особенности в спектре ГВГ в области 2.57 eV и 2.66 eV скорее всего можно связать с электронными переходами  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ ,  ${}^4A_1$  в тетраэдрической подрешетке и  ${}^6A_{1g} \rightarrow {}^4E_g$ ,  ${}^4A_{1g}$  в октаэдрической подрешетке, соответственно. Два пика в спектре поглощения, наблюдавшиеся по литературным данным в области 2.9 eV и 3.2 eV, обладают силой осциллятора на порядок по величине выше, чем для переходов в области 2.6 eV. Однако спектральные особенности в спектре ГВГ в этой области имеют тот же

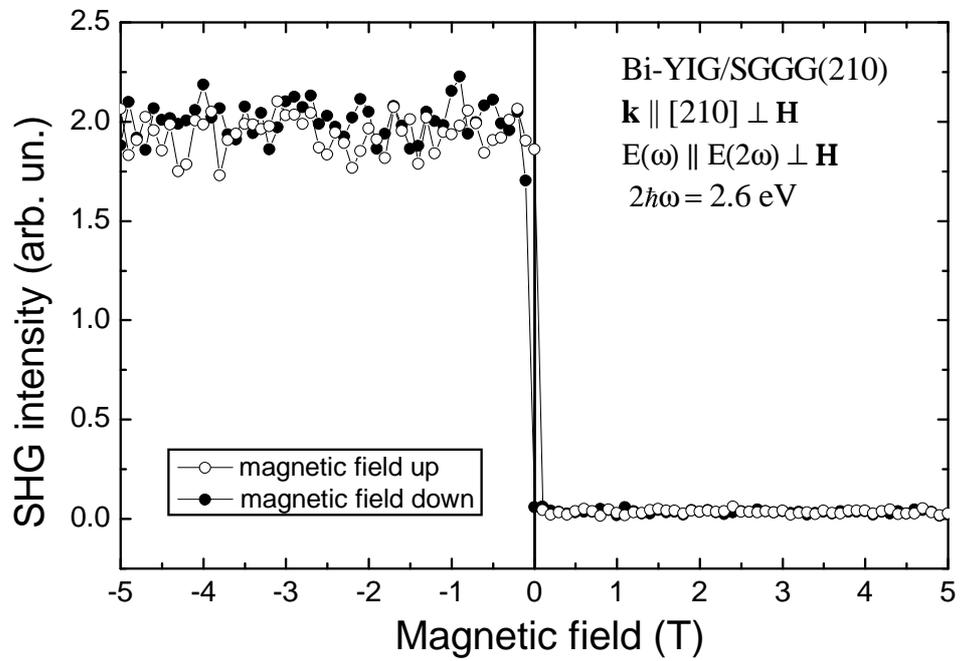


Рисунок 3.17. Зависимость интенсивности света ГВГ от магнитного поля для пленки граната Bi-YIG/SGGG(210) [72]

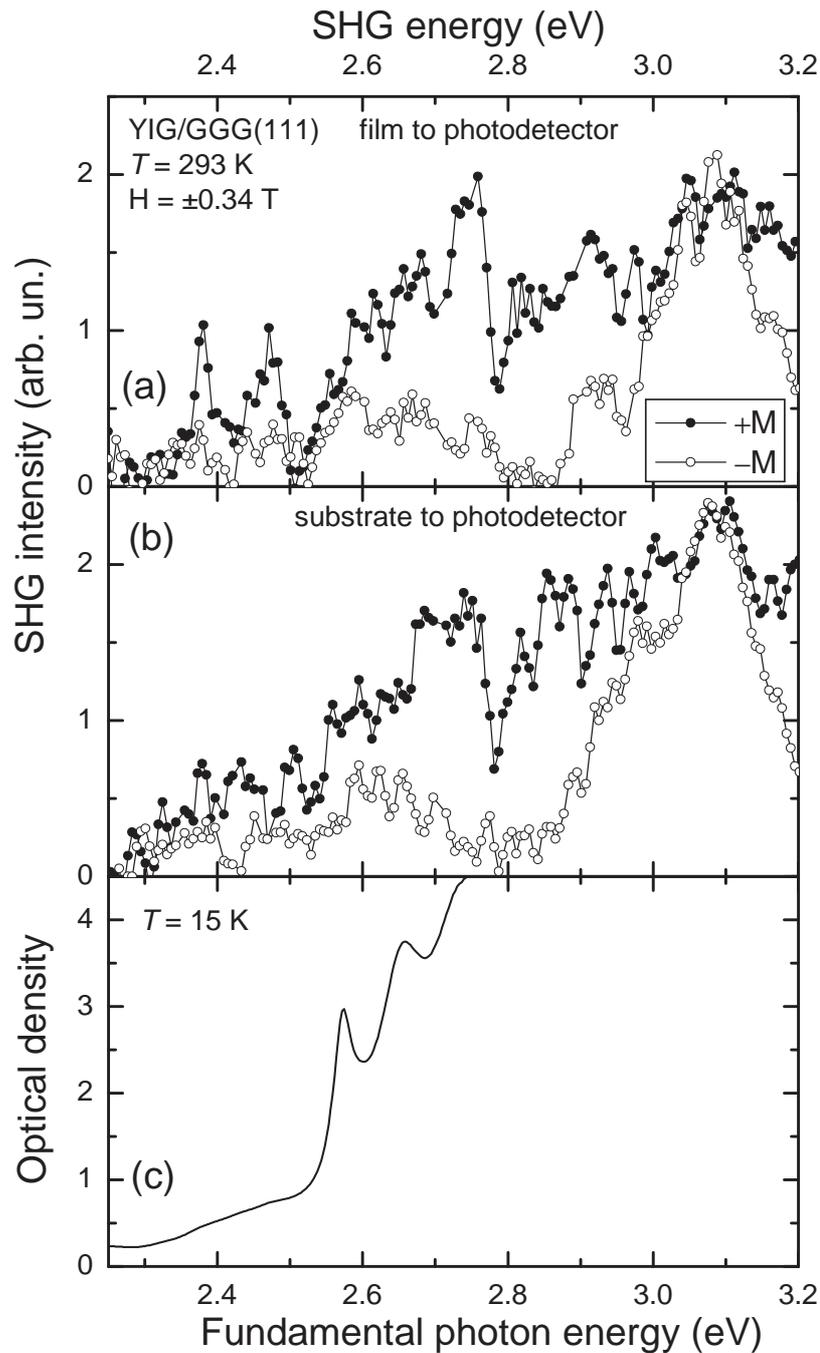


Рисунок 3.18. Спектры ГВГ в пленке YIG/GGG(111) для двух противоположных ориентаций намагниченности в поперечной геометрии: (a) сигнал ГВГ от свободной поверхности пленки (film-to-photodetector), (b) сигнал ГВГ от интерфейса пленка/подложка (substrate-to-photodetector). (c) спектр линейного поглощения в пленке YIG/GGG(111)

самый порядок величины, как и для переходов с более низким оптическим поглощением.

Как показано в работе [106], висмут-замещенные пленки гранатов проявляют наиболее сильные сигналы ГВГ. На рис. 3.19а и 3.19б показаны спектры ГВГ для висмут-замещенной пленки феррита-граната Bi-YIG/GGG(111). Замещение иттрия висмутом приводит к существенному усилению сигналов ГВГ в области энергий 2.0-2.4 eV. Спектры ГВГ для висмут-замещенной пленки феррита-граната Bi-YIG/SGGG(210) показаны на рис. 3.20а и 3.20б. Спектр ГВГ был измерен в диапазоне энергий 1.7-3.1 eV при температуре  $T = 6$  К. В спектре хорошо видны пять зон с большой величиной сигналов ГВГ и сильным магнитным контрастом. Необходимо обратить внимание, что спектры для двух сторон пленки имеют различия, как это имело место для пленок YIG/GGG(111) и Bi-YIG/GGG(111). Как и в случае пленок типа (111), существенное увеличение линейного оптического сигнала в области края фундаментального поглощения не приводит к значимому увеличению интенсивности ГВГ.

На рис. 3.21а, 3.21б и 3.21с показаны спектры сигналов ГТГ в трех гранатовых пленках YIG/GGG(111), Bi-YIG/GGG(111) и Bi-YIG/SGGG(210), соответственно. Необходимо отметить, что в электродипольном приближении для наблюдения сигналов ГТГ не требуется нарушения симметрии пространственной инверсии. Хотя величины оптического поглощения и магнитооптических сигналов существенно отличаются в исследованных пленках, их спектры ГТГ являются подобными. Электронный переход  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  в области 2.4 eV в тетраэдрической подрешетке хорошо разрешен в спектре ГТГ и, в особенности, в малонапряженной пленке YIG/GGG(111). Необходимо отметить, что сильное увеличение линейного поглощения в области энергий более 3 eV не сопровождается соответствующим увеличением сигналов ГТГ. В отличие от сигналов ГВГ, магнитный

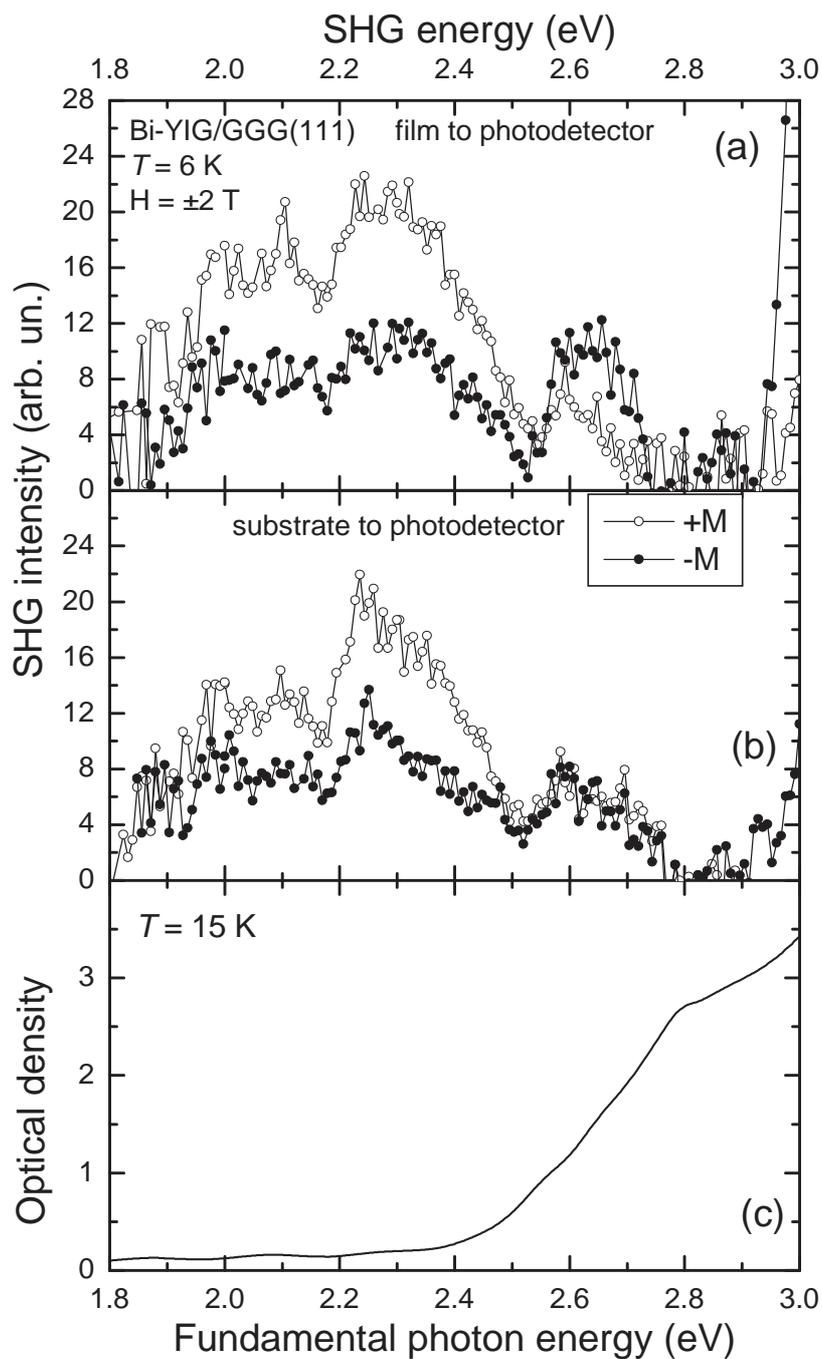


Рисунок 3.19. Спектры ГВГ в пленке Bi-YIG/GGG(111) для двух противоположных ориентаций намагниченности в поперечной геометрии: (a) сигнал ГВГ от свободной поверхности пленки (film-to-photodetector), (b) сигнал ГВГ от интерфейса пленка/подложка (substrate-to-photodetector). (c) спектр линейного поглощения в пленке Bi-YIG/GGG(111)

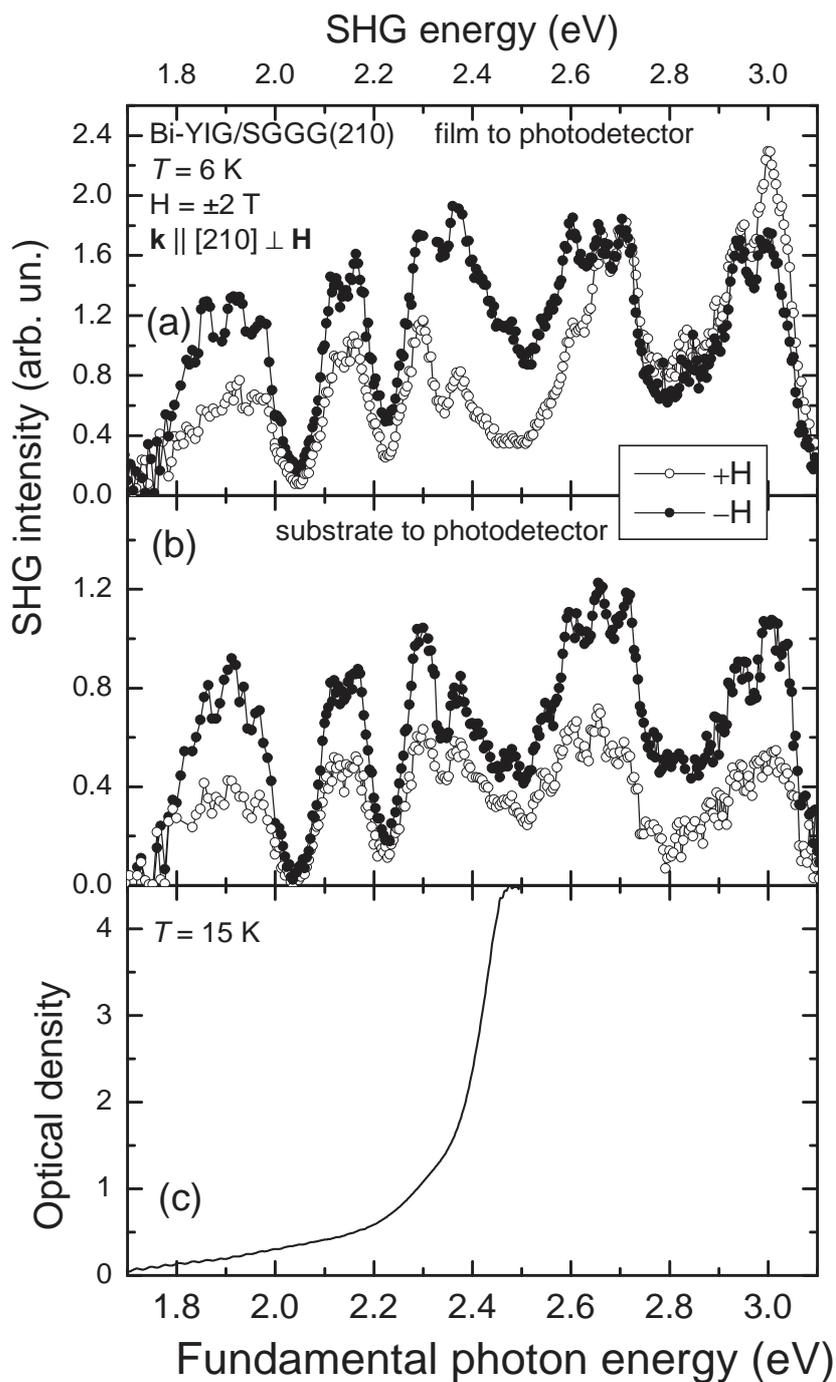


Рисунок 3.20. Спектры ГВГ в пленке Bi-YIG/GGG(210) для двух противоположных ориентаций намагниченности в поперечной геометрии: (a) сигнал ГВГ от свободной поверхности пленки (film-to-photodetector), (b) сигнал ГВГ от интерфейса пленка/подложка (substrate-to-photodetector). (c) спектр линейного поглощения в пленке Bi-YIG/GGG(210)

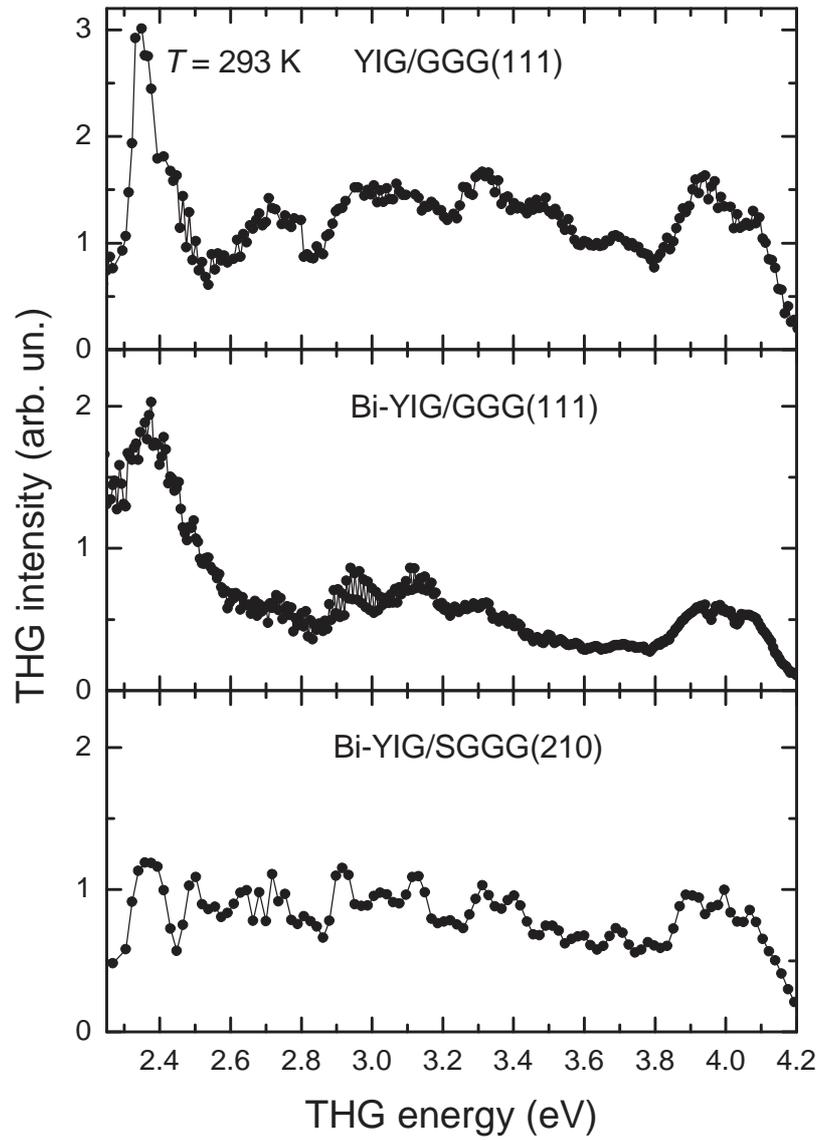


Рисунок 3.21. Спектры ГТГ в пленках YIG/GGG(111), Bi-YIG/GGG(111) и Bi-YIG/SGGG(210)

контраст в спектрах сигналов ГТГ не наблюдался в пределах экспериментальной погрешности измерений.

### 3.2. Генерация второй оптической гармоники в гетероструктурах ферромагнетик-полупроводник MnAs/Si

Гетероструктуры, получаемые при выращивании ферромагнитных пленок непосредственно на поверхности полупроводников, таких как кремний или арсенид галлия, являются перспективной основой для создания новых магнитоэлектронных устройств [196]. Среди потенциальных применений этих структур важно отметить возможность создания устройств, сочетающих в одной микросхеме ячейки энергонезависимой магнитной памяти или магнитосенсорные ячейки и полупроводниковые элементы считывания, а также других устройств, основанных на гальваномагнитных явлениях. Несомненно, что характеристики таких устройств будут сильно зависеть не только от объемных свойств ферромагнитной пленки, но и от того, каким магнитным состоянием характеризуется пленка вблизи поверхности и особенно вблизи границы раздела (интерфейса) ферромагнетик-полупроводник.

Генерация второй оптической гармоники от гетероструктур ферромагнетик-полупроводник  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}/\text{Si}(111)$  исследовалась при отражении света ( $\lambda = 800 \text{ nm}$ ) [124, 197].

**3.2.1. Феноменологическое описание нелинейных оптических эффектов в гетероструктурах  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}/\text{Si}(111)$**  В электродипольном приближении для среды с намагниченностью  $\mathbf{M}$  нелинейная поляризация  $\mathbf{P}^{2\omega}$ , индуцированная электрическим полем падающей электромагнитной волны  $\mathbf{E}^\omega$ , определена формулой 3.1, а интенсивность ГВГ — формулой 3.2.

Независимые компоненты тензоров  $\chi_{ijk}^{(2)}$  и  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  для точечных групп  $3m$  и  $6mm$  [79]

Точечная Группа	Тензор	Независимые ненулевые элементы
$3m$	$\chi_{ijk}^{(2)}$	$-xxx = yux = yxu = xyu,$ $xxz = xzx = yuz = yzu,$ $zxx = zyu,$ $zzz$
$6mm$	$\chi_{ijk}^{(2)}$	$xxz = xzx = yuz = yzu,$ $zxx = zyu,$ $zzz$
$6mm$	$\chi_{ijkl}^{(3)}$	$yxxx = -xyyy, xzzy = -yzzx,$ $xyxx = xxyx = -yxxy = -yxyx,$ $zzxy = zxzy = -zzyx = -zyzx,$ $xyzz = xzyx = -yxzz = -yzxz,$ $xxxy = -yyyx = xyyy + 2yxyx$

В табл. 3.5 приведены независимые компоненты тензоров  $\chi_{ijk}^{(2)}$  и  $\chi_{ijkl}^{(3)}$  для границ раздела, где разрешена генерация второй оптической гармоники, т. е. для интерфейса MnAs/Si(111) (буферный слой/Si), симметрию которого можно описать Т. Г.  $3m$ , и интерфейса CaF<sub>2</sub>/MnAs(0001), Т. Г.  $6mm$ . Используя уравнения для преобразования векторов из лабораторной системы координат в кристаллографическую и обратно, можно получить следующие зависимости нелинейных поляризаций от азимутального угла поворота образца  $\varphi$  при угле падения света  $45^\circ$ .

*Кристаллографический вклад от интерфейса MnAs/Si(111):*

$$\begin{aligned} P_{PP}^{\text{cr}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\chi_{xxx}^{(2)}}{2} \cos 3\varphi - \chi_{xxz}^{(2)} + \frac{\chi_{zxx}^{(2)} + \chi_{zzz}^{(2)}}{2} \right), \\ P_{PS}^{\text{cr}} &= \frac{\chi_{xxx}^{(2)}}{2} \sin 3\varphi, \\ P_{SP}^{\text{cr}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_{zxx}^{(2)} - \chi_{xxx}^{(2)} \cos 3\varphi), \\ P_{SS}^{\text{cr}} &= -\chi_{xxx}^{(2)} \sin 3\varphi. \end{aligned} \quad (3.24)$$

*Кристаллографический вклад от интерфейса CaF<sub>2</sub>/MnAs(0001):*

$$\begin{aligned} P_{PP}^{\text{cr}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\chi_{zxx}^{(2)} + \chi_{zzz}^{(2)}}{2} - \chi_{xxz}^{(2)} \right), \\ P_{PS}^{\text{cr}} &= 0, \\ P_{SP}^{\text{cr}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{zxx}^{(2)}, \\ P_{SS}^{\text{cr}} &= 0. \end{aligned} \quad (3.25)$$

*Магнитный вклад от интерфейса CaF<sub>2</sub>/MnAs(0001) для меридиональной геометрии:*

$$\begin{aligned} P_{PP}^{\text{mag}} &= 0, \\ P_{PS}^{\text{mag}} &= \frac{\chi_{yxxx}^{(3)} - \chi_{xzzy}^{(3)}}{2}, \\ P_{SP}^{\text{mag}} &= 0, \\ P_{SS}^{\text{mag}} &= \chi_{yyyy}^{(3)}. \end{aligned} \quad (3.26)$$

*Магнитный вклад от интерфейса CaF<sub>2</sub>/MnAs(0001) для экваториальной геометрии:*

$$\begin{aligned}
 P_{PP}^{\text{mag}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{yxxx}^{(3)}, \\
 P_{PS}^{\text{mag}} &= 0, \\
 P_{SP}^{\text{mag}} &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\chi_{xzzy}^{(3)}}{2} + \chi_{zzxy}^{(3)} - \frac{\chi_{yyyy}^{(3)}}{2} \right), \\
 P_{SS}^{\text{mag}} &= 0.
 \end{aligned} \tag{3.27}$$

Нижние индексы около нелинейной поляризации  $P_{IJ}$  показывают состояние входной ( $I$ ) и выходной ( $J$ ) поляризаций. Все нелинейные поляризации нормированы на интенсивность падающей волны. Следует отметить, что изотропная часть кристаллографического вклада от интерфейсов MnAs/Si(111) и CaF<sub>2</sub>/MnAs(0001) и магнитный вклад от интерфейса CaF<sub>2</sub>/MnAs(0001) для меридиональной геометрии в каждой из комбинации поляризаций являются взаимоисключающими. Кристаллографический и магнитный вклады в ГВГ можно разделить с помощью метода вращательной анизотропии, когда интенсивность ГВГ измеряется как функция угла поворота кристалла вокруг нормали.

### 3.2.2. Результаты по ГВГ в гетероструктурах CaF<sub>2</sub>/MnAs/Si(111)

На рис. 3.22 показаны зависимости интенсивности ГВГ от азимутального угла поворота образца  $\varphi$  относительно своей нормали для гетероструктуры CaF<sub>2</sub>/MnAs(40nm)/Mn/Si(111). Зависимости для CaF<sub>2</sub>/MnAs(40nm)/As/Si(111) имеют такой же вид. Измерения были выполнены для четырех комбинаций входной-выходной поляризаций света PP, PS, SP, SS в меридиональной геометрии, когда намагниченность  $\pm \mathbf{M}$  находилась в плоскости падения света. Зависимости интенсивности для PP и SP комбинаций поляризаций имеют 120°-периодичность, характерную для плоскости типа (111) кристаллического кремния. Магнитный

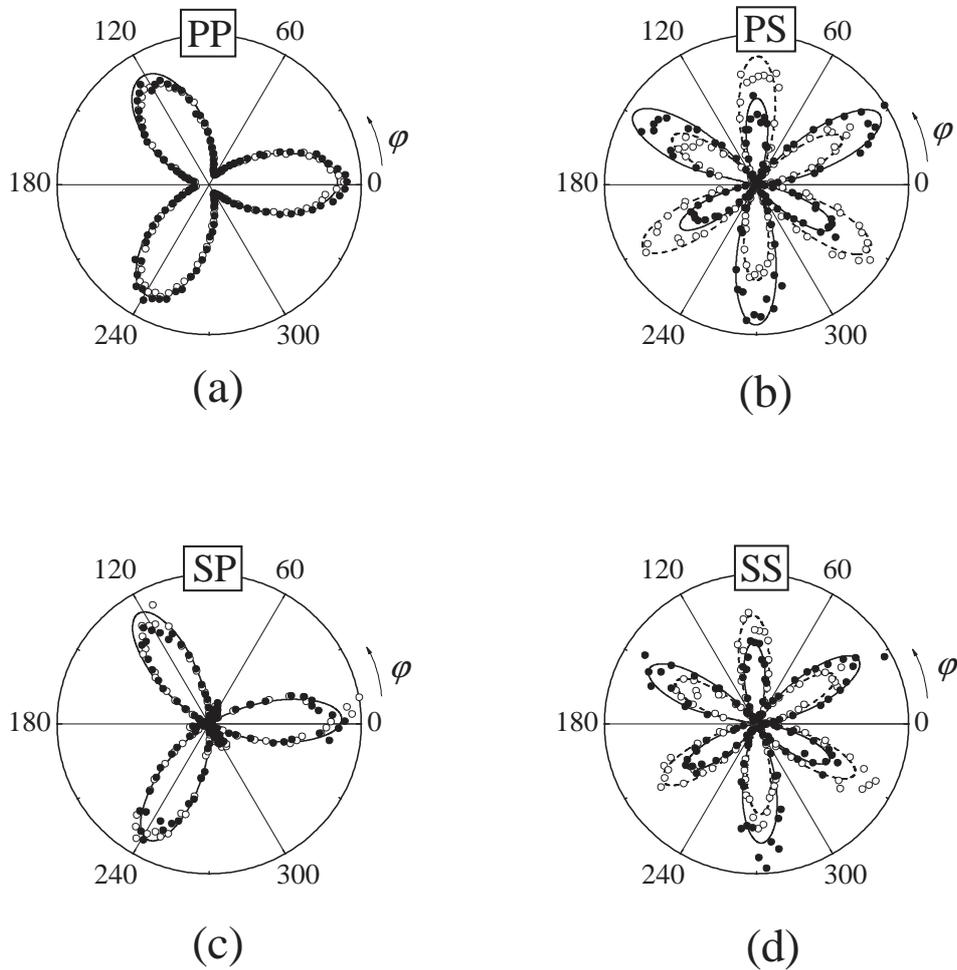


Рисунок 3.22. Азимутальные зависимости интенсивности генерации второй оптической гармоники в гетероструктуре  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(40\text{nm})/\text{Mn}/\text{Si}(111)$  для меридиональной геометрии и четырех комбинаций входной-выходной поляризаций излучения: (a) PP, (b) PS, (c) SP и (d) SS. Темные точки —  $I^{2\omega}(+M)$ , светлые точки —  $I^{2\omega}(-M)$  [124]

вклад в ГВГ для этих комбинаций поляризаций не проявляется, т. е. нет различия между интенсивностями ГВГ, соответствующими двум направлениям намагниченности  $\pm \mathbf{M}$ . Зависимости интенсивности ГВГ для PS и SS комбинаций поляризаций имеют  $60^\circ$ -периодичность для размагниченного образца и  $120^\circ$ -периодичность для намагниченного образца. Таким образом, внешнее магнитное поле монодоменизирует образец, что приводит к неэквивалентности интенсивностей ГВГ для двух направлений намагниченности для определенных углов  $\varphi$  и, соответственно, к изменению характера анизотропии. Неэквивалентность интенсивностей ГВГ возникает как следствие сосуществования кристаллографического и магнитного вкладов в нелинейную поляризацию и их интерференции.

На рис. 3.23 показаны азимутальные зависимости интенсивности ГВГ гетероструктуры  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(40\text{nm})/\text{Mn}/\text{Si}(111)$  для четырех комбинаций поляризаций в экваториальной геометрии, когда намагниченность  $\pm \mathbf{M}$  перпендикулярна плоскости падения света. В этой геометрии могут работать другие комбинации нелинейных восприимчивостей, отличные от меридиональной геометрии (см. выражения 3.26 и 3.27). Для данной геометрии магнитный вклад в ГВГ проявляется для PP и SP комбинаций поляризаций, и не проявляется для PS и SS комбинаций.

Экспериментальные зависимости, приведенные на рис. 3.22 и 3.23 хорошо описываются следующими выражениями:

$$I^{2\omega}(\varphi) = (A \cos 3\varphi + B)^2 \quad (3.28)$$

для PP и SP комбинаций поляризаций,

$$I^{2\omega}(\varphi) = (A \sin 3\varphi + B)^2 \quad (3.29)$$

для PS и SS комбинаций поляризаций, где  $A$  и  $B$  коэффициенты, характеризующие анизотропную и изотропную части интенсивности ГВГ, соот-

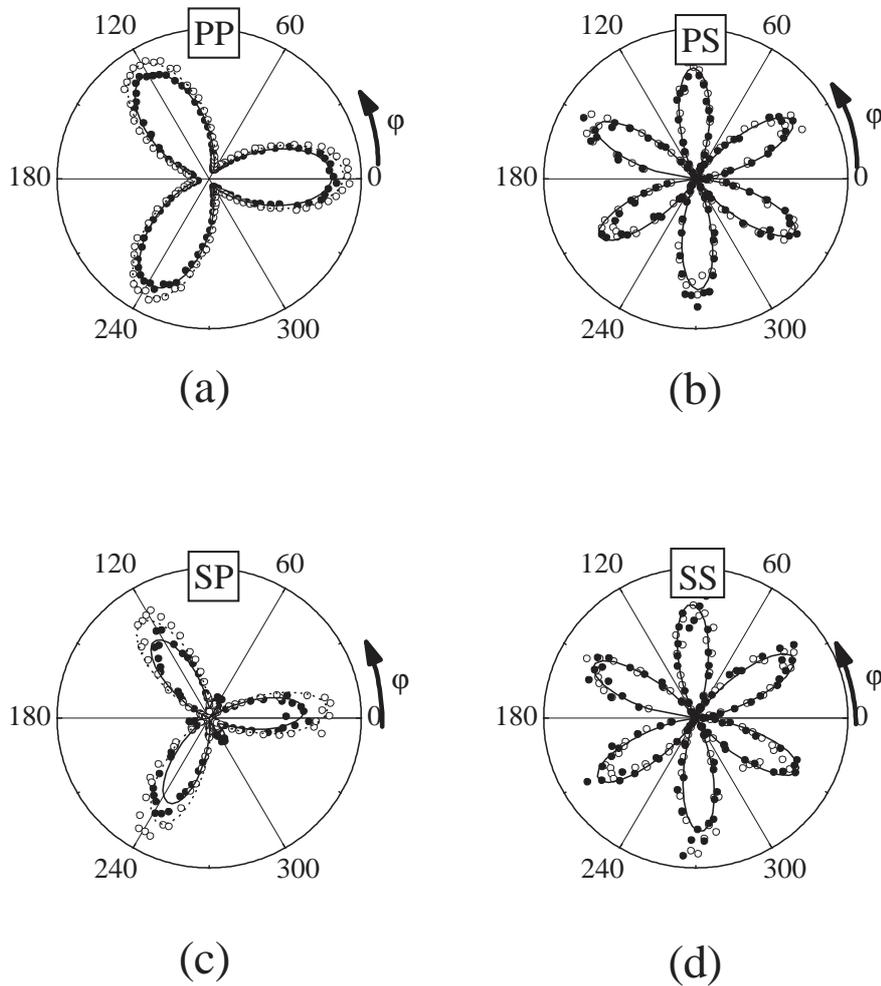


Рисунок 3.23. Азимутальные зависимости интенсивности генерации второй оптической гармоники в гетероструктуре  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(40\text{nm})/\text{As}/\text{Si}(111)$  для экваториальной геометрии и четырех комбинаций входной-выходной поляризаций излучения: (a) PP, (b) PS, (c) SP и (d) SS. Темные точки -  $I^{2\omega}(+M)$ , светлые точки -  $I^{2\omega}(-M)$  [124]

ветственно. Можно выделить кристаллографическую  $B^{cr}$  и индуцированную намагниченностью  $B^{mag}$  части коэффициента  $B$  следующим образом:

$$B^{cr} = [B(+M) + B(-M)]/2, \quad (3.30)$$

$$B^{mag} = [B(+M) - B(-M)]/2. \quad (3.31)$$

В табл. 3.6 и 3.7 показаны коэффициенты  $B^{cr}$  и  $B^{mag}$  полученные в результате аппроксимации экспериментальных зависимостей на основе выражений (3.28) и (3.29). Из этих таблиц видно, что в меридиональной геометрии для PP и SP комбинаций поляризаций  $B^{mag}=0$ . Это значит, что изотропный вклад в ГВГ носит чисто кристаллографический характер. Напротив, в случае PS и SS комбинаций  $B^{mag} \neq 0$ , а  $B^{cr} = 0$  и изотропный вклад в ГВГ носит чисто магнитный характер. Из феноменологических выражений (3.24–3.27) видно, что анизотропный вклад в ГВГ может быть только кристаллографическим от интерфейса MnAs/Si(111). При экваториальном намагничивании изотропный кристаллографический и магнитный вклады сосуществуют в PP и SP, но отсутствуют в SP и SS комбинациях поляризаций. Это хорошо согласуется с феноменологическими выражениями (3.24)–(3.27).

Таблица 3.6

Результаты аппроксимации азимутальных зависимостей ГВГ формулами (3.28–3.31) для меридиональной и экваториальной геометрий и четырех комбинаций поляризаций в гетероструктуре



		PP	PS	SP	SS
Мерид. геом.	$A$ (отн.ед.)	$16 \pm 1$	$13.9 \pm 0.2$	$10.9 \pm 0.2$	$9.4 \pm 0.1$
	$B^{cr}$ (отн.ед.)	$29.7 \pm 0.2$	0	$5.3 \pm 0.3$	0
	$B^{mag}$ (отн.ед.)	0	$4.7 \pm 0.6$	0	$2.7 \pm 0.4$
Экв. геом.	$A$ (отн.ед.)	$16 \pm 1$	$14.9 \pm 0.1$	$11.2 \pm 0.1$	$10.3 \pm 0.1$
	$B^{cr}$ (отн.ед.)	$30 \pm 0.1$	0	$6.0 \pm 0.2$	0
	$B^{mag}$ (отн.ед.)	$1.2 \pm 0.2$	0	$0.9 \pm 0.2$	0

Таблица 3.7

Результаты аппроксимации азимутальных зависимостей ГВГ формулами (3.28–3.31) для меридиональной и экваториальной геометрий и трех комбинаций поляризаций в гетероструктуре



		PP	PS	SP
Мерид. геом.	$A$ (отн.ед.)	$6 \pm 1$	$4.5 \pm 0.1$	$2.9 \pm 0.3$
	$B^{cr}$ (отн.ед.)	$24.5 \pm 0.1$	0	$4.9 \pm 0.1$
	$B^{mag}$ (отн.ед.)	0	$1.2 \pm 0.3$	0
Экв. геом.	$A$ (отн.ед.)	$4.5 \pm 0.4$	$4.5 \pm 0.1$	$1.9 \pm 0.2$
	$B^{cr}$ (отн.ед.)	$25.3 \pm 0.5$	0	$5.3 \pm 0.2$
	$B^{mag}$ (отн.ед.)	$1.0 \pm 0.3$	0	$0.7 \pm 0.2$

На рис. 3.24 показаны азимутальные зависимости ГВГ для гетероструктур  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(70\text{nm})/\text{As}/\text{Si}(111)$  для PP комбинации поляризаций в меридиональной (a) и экваториальной (b) геометриях. Из этого рисунка видно, что азимутальные зависимости ГВГ для данной гетероструктуры носят изотропный характер ( $A = 0$ ), причем в меридиональной геометрии для PP комбинации поляризаций магнитный вклад в ГВГ отсутствует ( $B^{mag} = 0$ ). Однако он имеет место для PP и SP комбинаций поляризаций в экваториальной геометрии эксперимента.

На рис. 3.25 показан магнитный контраст ГВГ  $\rho$  как функция угла поворота анализатора  $\alpha$  для света, падающего на образец с поляризацией P типа, для структуры  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(70\text{nm})/\text{As}/\text{Si}(111)$  в меридиональной геометрии. Данная экспериментальная зависимость была аппроксимирована функцией [208]:

$$\rho = \frac{2C \cos \delta \tan \alpha}{1 + C(\tan \alpha)^2}, \quad (3.32)$$

где  $\delta$  – разность фаз между кристаллографическим и магнитным вкладами,  $C$  – отношение амплитуд магнитного и кристаллографического вкладов. В результате аппроксимации получаем  $\delta = 146^\circ$  и  $C = 0.12$ . Таким образом, исследуя ГВГ в меридиональной геометрии в зависимости от угла поворота анализатора, можно получить важную информацию о соотношении и фазовом различии кристаллографического и магнитного вкладов.

На рис. 3.26 показаны полевые зависимости ГВГ и магнитооптического эффекта Керра в гетероструктурах  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(70\text{nm})/\text{As}/\text{Si}(111)$  и  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(40\text{nm})/\text{Mn}/\text{Si}(111)$  в меридиональной геометрии при угле анализатора  $\alpha = 80^\circ$ , при котором наблюдается высокий магнитный контраст и хорошее отношение сигнал/шум. Видно, что петля гистерезиса для ГВГ более узкая, чем для эффекта Керра. Этот результат можно объяснить следующим образом. В электродипольном приближении сигнал ГВГ формируется на дефектных нецентросимметричных областях, какими явля-

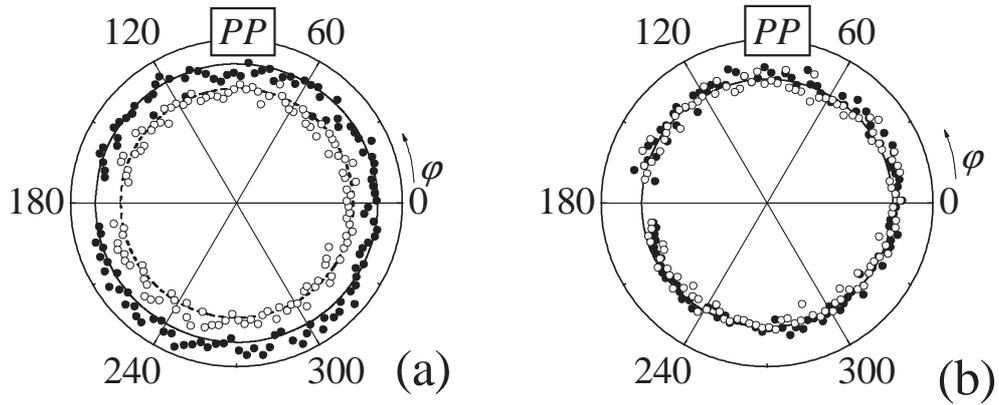


Рисунок 3.24. Азимутальные зависимости интенсивности генерации второй оптической гармоники в гетероструктуре  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(70\text{nm})/\text{As}/\text{Si}(111)$  для меридиональной (а) и экваториальной (б) геометрий и РР комбинации входной-выходной поляризации излучения. Темные точки –  $I^{2\omega}(+M)$ , светлые точки –  $I^{2\omega}(-M)$  [124]

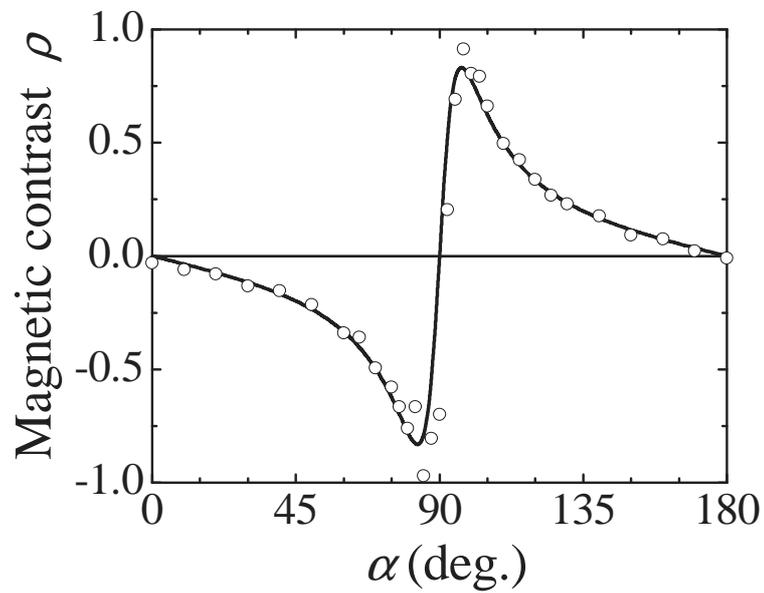


Рисунок 3.25. Зависимость магнитного контраста  $\rho$  второй оптической гармоники от угла поворота анализатора  $\alpha$ . Светлые точки – экспериментальные точки, сплошная линия – аппроксимация по формуле 3.32 [124]

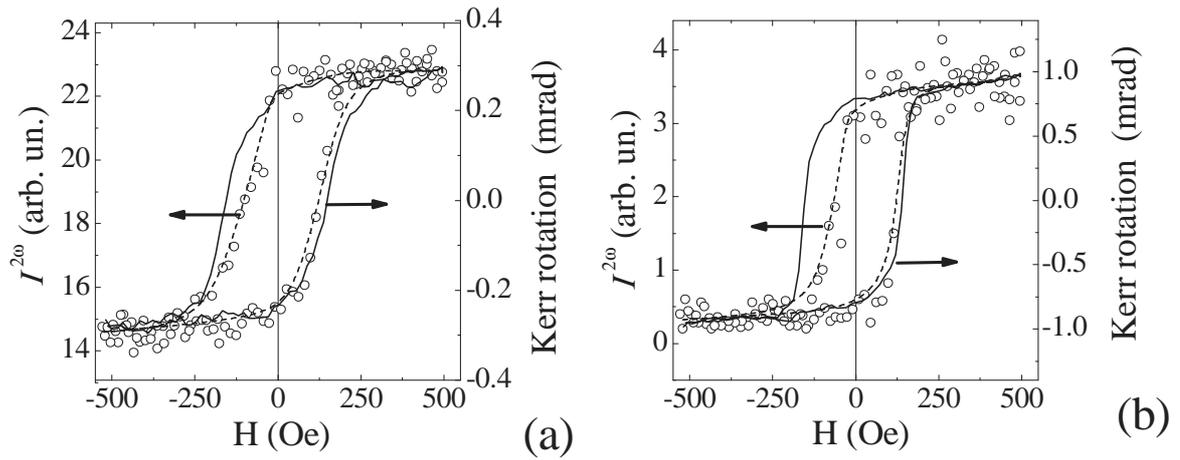


Рисунок 3.26. Полевые зависимости интенсивности второй оптической гармоники  $I^{2\omega}$  и угла поворота плоскости поляризации (эффект Керра) для гетероструктур  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(40\text{nm})/\text{Mn}/\text{Si}(111)$  (a) и  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}(70\text{nm})/\text{Si}(111)$  (b) [124]

ются, в частности, поверхность и интерфейс. Образование доменной стенки наиболее вероятно на дефекте. Так как на первом этапе процесса технического намагничивания происходит движение доменных стенок [198], то область нелинейного оптического зондирования легче перемагнитить, поэтому может наблюдаться сужение петли гистерезиса для ГВГ. На полевых зависимостях ГВГ видно, что петля гистерезиса асимметрична относительно оси ординат и сдвинута в область положительных полей. Это явление может наблюдаться на интерфейсе ферромагнетика и антиферромагнетика [199]. Возникновение антиферромагнитного состояния в кристалле  $MnAs$  при воздействии внешнего давления изучалось в [200]. Можно предположить что некоторые интерфейсные области пленки  $MnAs$  перешли из ферромагнитного состояния в антиферромагнитное из-за напряжения, вызванного несоответствием параметров кристаллических ячеек  $MnAs$  и  $Si$ . На явлении асимметрии петли гистерезиса основана работа магнитных затворов (magnetic valves), и в этой связи пленки  $MnAs$  могут найти применение для таких устройств.

### 3.3. Генерация второй оптической гармоники в гадолиниевом ферроборате $GdFe_3(BO_3)_4$

Вторая оптическая гармоника наблюдается в магнитных материалах с различными центросимметричными и нецентросимметричными структурами за счет нарушения центра инверсии при магнитном упорядочении или при включении в трехфотонный процесс генерации гармоники магнитодипольных переходов [86]. Гадолиниевый ферроборат кристаллизуется в нецентросимметричной структуре  $R\bar{3}2$  и, следовательно, генерация гармоники разрешена в этом кристалле в электродипольном приближении. Отличными от нуля компонентами нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijkl}(2\omega)$  являются ком-

поненты типа  $xxx = -xyy = -yxx = -yxy$ ,  $xyz = -yzx$ ,  $zxy = -zyx$  [79], т.е. наблюдение второй гармоники возможно при распространении света вдоль оптической оси.

Исследование ГВГ было проведено в геометрии на пропускание при распространении света вдоль оптической оси  $\mathbf{k} \parallel c$  в образце толщиной  $t = 100 \mu\text{m}$ . Интенсивность сигнала второй гармоники  $I_{2\omega}$ , нормированная на квадрат интенсивности сигнала на основной частоте  $I_{\omega}^2$  приведена на рис. 3.27. Вставка на рис. 3.27 показывает азимутальную зависимость интенсивности гармоники  $I_{2\omega} \sim (\chi_{xxx} \cos 3\varphi)^2$ , где  $\varphi$  есть угол между кристаллическими осями в базисной плоскости тригонального кристалла и вектором поляризации световой волны на основной частоте. Результаты получены в области относительно слабого поглощения. Сигнал гармоники резко уменьшается при увеличении поглощения до значения  $\alpha \simeq 400 \text{ см}^{-1}$  на переходе  ${}^6A_1 \rightarrow ({}^4A_1, {}^4E)$  (см. рис. 2.5) и исчезает при дальнейшем росте поглощения в области выше  $\sim 3.0 \text{ eV}$ .

Уменьшение сигнала второй гармоники при приближении к области поглощения также объясняется изменением длины когерентности, величина которой в области прозрачности преимущественно определяется дисперсией показателя преломления и плавно уменьшается в пределах  $\sim 15\text{-}0.9 \mu\text{m}$  в области  $0.6\text{-}1.6 \text{ eV}$  ( $1.2\text{-}3.2 \text{ eV}$  для второй гармоники).

Наблюдаемую осцилляционную спектральную зависимость интенсивности второй гармоники можно объяснить на основе того же механизма, что и мейкеровские биения, наблюдаемые при изменении угла падения излучения на основной частоте на кристалл [202, 203]. В данном случае фактором, вызывающим осцилляции является изменение эффективности генерации второй гармоники не за счет изменения эффективной длины пути света в кристалле, а за счет изменения фазовой расстройки  $\Delta\kappa = 2\kappa_{\omega} - \kappa_{2\omega}$  при изменении основной частоты, где  $\kappa = n_{\omega}\omega/c$  - волновое число на соот-

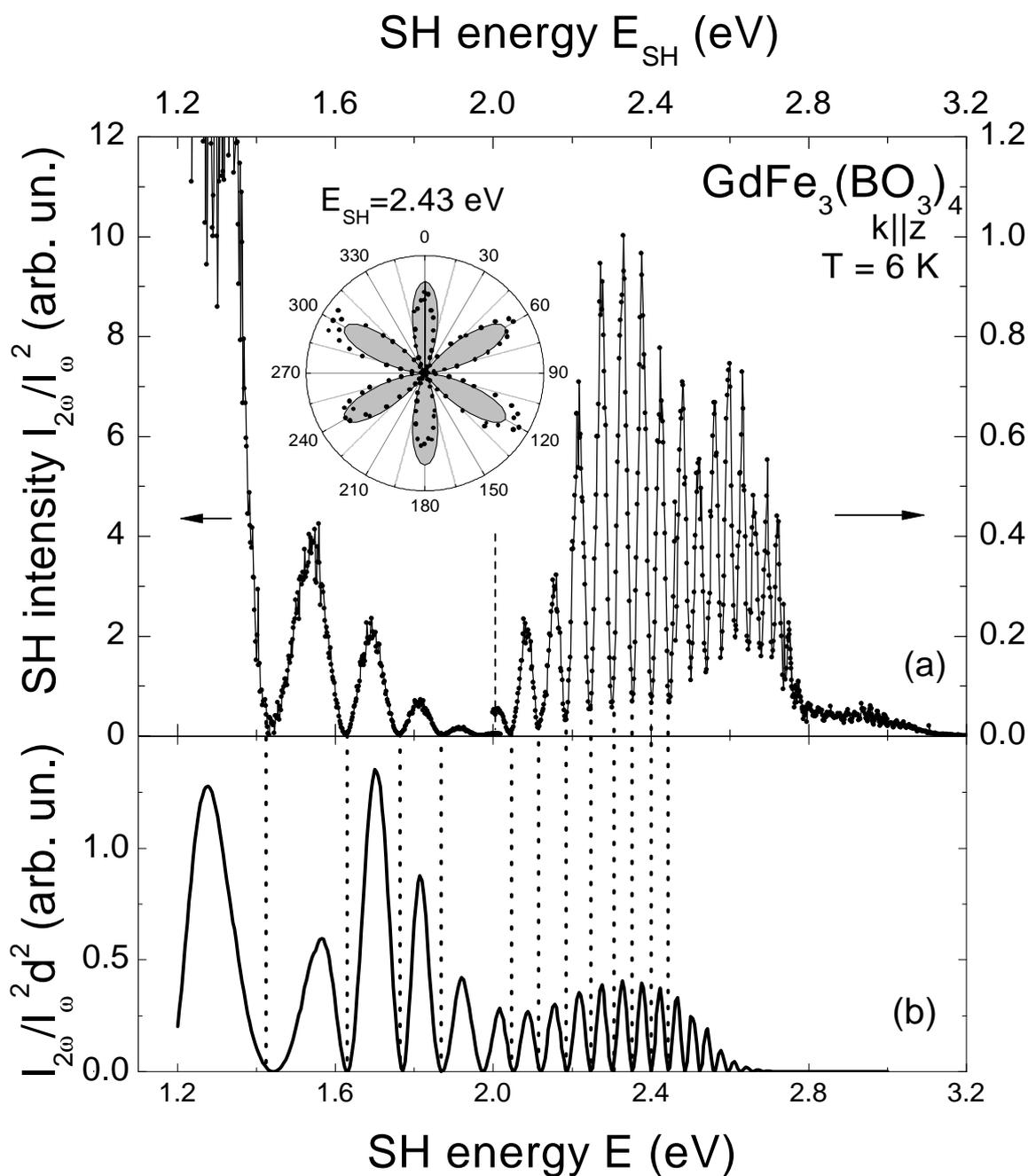


Рисунок 3.27. (а) Спектральная зависимость генерации второй гармоники в  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  при  $T = 6$  К. На вставке: азимутальная зависимость сигнала второй гармоники для энергии  $E_{SH} = 2.43$  eV. (б) Расчет спектральной зависимости интенсивности второй гармоники по формуле (3.33) [201]

ветствующей частоте. В этом случае зависимость интенсивности генерации второй гармоники от частоты света описывается формулой [13]:

$$I_{2\omega} \sim \frac{d^2 I_{\omega}^2 (2\omega)^2}{n_{\omega}^2 n_{2\omega}} L^2 \frac{\sin^2(\Delta\kappa L/2)}{(\Delta\kappa L/2)^2}, \quad (3.33)$$

где  $d_{ijk} = \frac{1}{2}\chi_{ijk}^{(2\omega)}$ ,  $L$  - толщина кристалла. Результаты расчета величины  $I_{2\omega}/I_{\omega}^2 d^2$  по формуле (3.33) приведены на рис. 3.27. При расчете также учтено поглощение сигнала второй гармоники. Из рисунка видно хорошее совпадение периодичности экспериментального и рассчитанного спектров.

Как видно из рис. 2.6, кристаллы  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  характеризуются большой величиной двупреломления  $\Delta n \simeq 0.1$ , и это позволяет реализовать в  $\text{GdFe}_3(\text{VO}_3)_4$  фазовый синхронизм I-го типа (*ooe*) для эффективной генерации второй оптической гармоники. На вставке рис. 2.6 приведена зависимость угла фазового синхронизма I-го типа от энергии накачки. В частности, для энергии накачки 1.17 eV (излучение Nd:YAG-лазера) угол фазового синхронизма составляет величину  $\theta \simeq 52^\circ$ . Получение фазового синхронизма в магнитном материале открывает новые возможности для выявления роли магнитных состояний в нелинейных оптических процессах.

### 3.4. Выводы по Главе 3

1. Обнаружен и изучен объемный индуцированный намагниченностью вклад в генерацию второй оптической гармоники [96, 97, 106, 131] в пленках ферритов-гранатов. ГВГ была исследована в эпитаксиальных пленках ферритов-гранатов с кристаллографической ориентацией (100), (111), (110) и (210) в продольной и поперечной геометрии для внешнего магнитного поля. Всего было исследовано более двадцати образцов пленок разного состава и с различной величиной расогласования параметров пленок и подложек, причем как содержащих магнитооптически-активные ионы висмута  $\text{Bi}^{3+}$ , так и составы

без висмута.

2. Наблюдались новые нелинейные магнитооптические явления в пленках ферритов-гранатов — нелинейное оптическое вращение и магнитный дихроизм, являющиеся линейными функциями намагниченности [96, 97, 106]. Эти явления связаны с нелинейной интерференцией кристаллографического и индуцированного намагниченностью вкладов в поляризацию на удвоенной частоте. Исследована анизотропия магнитного и кристаллографического вкладов в нелинейный оптический сигнал, была предложена процедура их разделения на основе метода вращательной анизотропии интенсивности света ГВГ. Проведен феноменологический анализ ГВГ в нецентросимметричных магнитных кристаллах [106].
3. Показано, что свет с правой/левой круговой поляризацией на основной частоте приводит к различному нелинейному оптическому отклику на удвоенной частоте в тонких магнитных пленках [106, 195]. Этот тип нелинейной оптической асимметрии может наблюдаться как в оптически поглощающих, так и непоглощающих средах, в зависимости от кристаллографической симметрии. Асимметрия возникает вследствие интерференции нелинейных оптических волн, источником которых являются кристаллографические и/или магнитные электродипольные вклады в нелинейную поляризацию. В отличие от линейной магнитооптики, в пленках магнитных гранатов показана неэквивалентность в ГВГ по отношению к обращению намагниченности и смены знака циркулярной поляризации для света на основной частоте. Этот результат находится в согласии с феноменологическим рассмотрением процесса ГВГ в продольно-намагниченном образце при циркулярной накачке.
4. Проведено исследование спектров генерации второй оптической гар-

моники в анизотропных магнитных пленках ферритов-гранатов на подложках с различной кристаллографической ориентацией в диапазоне энергий фотонов 1.7-3.2 eV [131]. Измерены спектры генерации третьей оптической гармоники в диапазоне энергий фотонов 2.4-4.5 eV ниже и выше края фундаментального поглощения  $\sim 3.2$  eV. В то время как линейное поглощение возрастает при энергии фотонов более 3 eV, интенсивности сигналов ГВГ и ГТГ не показывают подобное поведение. Эти экспериментальные данные позволяют сделать предположение, что в основном локальные  $d - d$  переходы вносят вклад в нелинейные оптические спектры. Вклады, связанные с электронными переходами с переносом заряда и межзонными переходами, являются менее существенными и вносят незначительный вклад в нелинейные оптические восприимчивости. Наблюдался большой индуцированный намагниченностью вклад в спектрах ГВГ с магнитным контрастом до 100%.

5. Методом ГВГ было проведено исследование поверхностных и интерфейсных свойств гетероструктур ферромагнетик-полупроводник MnAs/Si, полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии [124, 197]. Наблюдалось нечетное по намагниченности изменение интенсивности ГВГ, обусловленное интерференцией кристаллографического и магнитного вкладов в ГВГ. Проведено феноменологическое рассмотрение возможных вкладов во вторую гармонику и на основе экспериментальных азимутальных зависимостей ГВГ определены источники нелинейно-оптического сигнала. Показано, что нелинейный оптический сигнал обусловлен интерференцией анизотропного и изотропного кристаллографического, и изотропного магнитного вкладов. По азимутальным и полевым зависимостям эти вклады были разделены. Обнаружено различие полевых зависимостей для ГВГ и магнито-

оптического эффекта Керра, что связано с различной чувствительностью линейного и нелинейного магнитооптических явлений к объему пленки и к границам раздела, соответственно.

6. Исследована генерация второй оптической гармоники в нецентросимметричном магнетике - гадолиниевом ферроборате  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  [201]. В области  $1.2 \div 3.0$  eV, где поглощение не слишком велико, наблюдалась генерация второй оптической гармоники в геометрии на пропускание. Спектральные особенности генерации второй оптической гармоники в области  $1.2-3.0$  eV объяснены изменением эффективности генерации второй оптической гармоники за счет изменения фазового рассогласования. Совокупность полученных результатов позволяет сделать заключение, что в этом магнитном материале имеется возможность достижения фазового синхронизма для генерации второй гармоники.

## Глава 4

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В  
АНТИФЕРРОМАГНЕТИКАХ, ЭЛЕКТРОДИПОЛЬНЫЙ И  
МАГНИТОДИПОЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМЫ**

**4.1. Генерация второй оптической гармоники в сегнетоэлектриках-антиферромагнетиках  $\text{RMnO}_3$**

**4.1.1. Феноменология ГВГ в редкоземельных манганитах  $\text{RMnO}_3$**

Генерация второй оптической гармоники в  $\text{RMnO}_3$  ниже температуры  $T_C$  разрешена в электродипольном приближении вследствие существования инвариантной по операции обращения времени ( $i$ -тип) нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijk}^{(i)}$  [79]. Нелинейная поляризация  $\mathbf{P}^{FE}(2\omega)$  может быть записана в векторной форме:

$$\mathbf{P}^{FE}(2\omega) = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} 2\chi_{xxz}^{(i)} E_x(\omega) E_z(\omega) \\ 2\chi_{xxz}^{(i)} E_y(\omega) E_z(\omega) \\ \chi_{zxx}^{(i)} (E_x^2(\omega) + E_y^2(\omega)) + \chi_{zzz}^{(i)} E_z^2(\omega) \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

где  $E_i(\omega)$  – компоненты электрического поля на основной частоте.  $\mathbf{P}^{FE}(2\omega)$  является нелинейной поляризацией  $i$ -типа ниже температуры Кюри  $T_C$ , и также ниже температуры Нееля  $T_N$ . Дополнительно, ниже  $T_N$  становится разрешенной в электродипольном приближении нелинейная восприимчивость  $\chi_{ijk}^{(c)}$  вследствие антиферромагнитного упорядочения спинов. Неинвариантный по операции обращения времени ( $c$ -тип) антиферромагнитный вклад  $\mathbf{P}^{AFM}(2\omega)$  в нелинейную поляризацию может быть записан следующим образом:

$$\mathbf{P}^{AFM}(2\omega) = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(c)} (E_x^2(\omega) - E_y^2(\omega)) \\ -2\chi_{xxx}^{(c)} E_x(\omega) E_y(\omega) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Интенсивность ГВГ  $I(2\omega)$  может быть определена, используя нелинейный источник волны:

$$I(2\omega) \propto |\mathbf{S}|^2, \quad \mathbf{S} = \mu_0 (\partial^2 \mathbf{P}(2\omega) / \partial t^2). \quad (4.3)$$

Нелинейная восприимчивость  $\chi_{ijk}^{(i)}$  является линейной функцией сегнетоэлектрического параметра порядка, а восприимчивость  $\chi_{ijk}^{(c)}$  — билинейная функция двух параметров порядка, сегнетоэлектрического и антиферромагнитного. Эти два нелинейных вклада обладают различными трансформационными свойствами в силу их разной симметрии, следовательно их можно разделить в экспериментах по ГВГ. В области прозрачности кристалла  $\chi_{ijk}^{(i)}$  является реальным тензором, а тензор  $\chi_{ijk}^{(c)}$  — чисто мнимый. Для того, чтобы была возможна интерференция двух этих вкладов тензор  $\chi_{ijk}^{(i)}$  или  $\chi_{ijk}^{(c)}$  должен быть комплексным. Это выполняется в области поглощения кристалла. Такая интерференция нелинейных вкладов  $i$ - и  $c$ -типов приводит к тому, что выходная волна ГВГ пропорциональна произведению сегнетоэлектрической и антиферромагнитной восприимчивостей. Как будет показано далее это позволяет проводить визуализацию  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов.

Формула 4.2 дана для пространственной магнитной группы  $R\bar{6}_3cm$ , которая имеет место в большинстве гексагональных манганитов (см. параграф 4.1.5). Ненулевые компоненты тензора  $\chi_{ijk}^{(2)}$  для пространственных магнитных групп, показанных на рис. 2.8, сведены в табл. 4.1.

#### 4.1.2. Результаты по ГВГ в гексагональных манганитах и их обсуждение

**Спектры ГВГ в  $\text{YMnO}_3$**  Сегнетоэлектрические компоненты нелинейной восприимчивости  $\chi_{ijk}^{(i)}$  могут лишь наблюдаться для света поляризованного вдоль оси  $z$  или вдоль  $z$  и  $x(y)$ . Поскольку все образцы были тонкими

Ненулевые компоненты тензора  $\chi_{ijk}^{(2)}$  для ГВГ электродипольного типа в гексагональных манганитах  $\text{RMnO}_3$  [72, 79, 101]

Магнитные простр. группы	Компоненты тензора $\chi_{ijk}^{(2)}$
кристаллографический вклад (i-тип)	
$P\bar{6}_3cm$	$\chi_{xxz}^{(i)} = \chi_{xzx}^{(i)} = \chi_{yyz}^{(i)} = \chi_{yzy}^{(i)}, \chi_{zxx}^{(i)} = \chi_{zyy}^{(i)}, \chi_{zzz}^{(i)}$
магнитный вклад (c-тип)	
$P\bar{6}_3cm$	$\chi_{yuy}^{(c)} = -\chi_{yxx}^{(c)} = -\chi_{xyx}^{(c)} = -\chi_{xxy}^{(c)}$
$P\bar{6}_3cm$	$\chi_{xxx}^{(c)} = -\chi_{xyy}^{(c)} = -\chi_{yxy}^{(c)} = -\chi_{yyx}^{(c)}$
$P\bar{6}_3$	$P\bar{6}_3cm \oplus P\bar{6}_3cm$
$P\bar{6}_3cm$	$\chi_{xyz}^{(c)} = \chi_{xzy}^{(c)} = -\chi_{yxz}^{(c)} = -\chi_{yzx}^{(c)}$
$P\bar{6}_3cm$	$\chi_{xxz}^{(c)} = \chi_{xzx}^{(c)} = \chi_{yyz}^{(c)} = \chi_{yzy}^{(c)}, \chi_{zxx}^{(c)} = \chi_{zyy}^{(c)}, \chi_{zzz}^{(c)}$
$P\bar{6}_3$	$P\bar{6}_3cm \oplus P\bar{6}_3cm$
$P3\bar{c}$	$P\bar{6}_3cm \oplus P\bar{6}_3cm$
$P3c$	$P\bar{6}_3cm \oplus P\bar{6}_3cm$

пластинками с ориентацией (0001), сегнетоэлектрический вклад в ГВГ измерялся для повернутого образца на угол  $\alpha$  относительно оси, перпендикулярной оси  $z$ . На рис. 4.1а показан спектр ГВГ для сегнетоэлектрического вклада в  $\text{YMnO}_3$  при  $\alpha \simeq 30^\circ$  (угол внутри образца меньше из-за преломления,  $\alpha \simeq 15^\circ$ ), входная поляризация  $\mathbf{E}(\omega) \parallel x$  и выходная поляризация  $\mathbf{E}(2\omega) \perp x$ . Сегнетоэлектрический вклад в ГВГ характеризуется широкой зоной с максимумом при  $\sim 2.7$  eV. Спектр ГВГ для антиферромагнитного вклада (компоненты  $\chi_{xxx}^{(c)}$ ) наблюдался лишь при температурах ниже температуры Нееля  $T_N$  при  $\mathbf{k} \parallel z$  (см. рис. 4.1b), в этих условиях сегнетоэлектрический вклад в ГВГ не проявляется. Антиферромагнитный вклад в ГВГ характеризуется узким пиком с максимумом при 2.46 eV.

**Микроскопическая модель ГВГ в гексагональных манганитах  $\text{RMnO}_3$**  Оптический спектр ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , находящихся в кубическом кристаллическом поле с симметрией  $O_h$  связан со спин-разрешенным электронным переходом  ${}^5\Gamma_3({}^5E_g) \rightarrow {}^5\Gamma_5({}^5T_2^e)$ , который обычно имеет место в области энергий 2.1-2.3 eV [204, 205]. Однако в литературе не удается найти данные по оптическим спектрам ионов  $\text{Mn}^{3+}$ , находящихся в пятикратном кислородном окружении. При температурах выше температуры Кюри  $T_C$  кристаллическое поле с локальной симметрией  $\bar{6}m2$  приводит к расщеплению  $3d$  состояний на три группы орбиталей  $d_{\pm 2}$ ,  $d_{\pm 1}$ ,  $d_0$ , при температурах ниже  $T_C$  происходят дополнительные расщепления, связанное с понижением симметрии до  $m$  [206]. На рис. 4.2 показана энергетическая диаграмма расщеплений состояний ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в тригональном бипирамидальном кристаллическом поле для локальных электронных переходов системы  $(3d)^4$ .

Для тригонального бипирамидального кислородного окружения основным состоянием является орбитальный синглет  ${}^5\Gamma_1(x, y)$ , а возбужденные

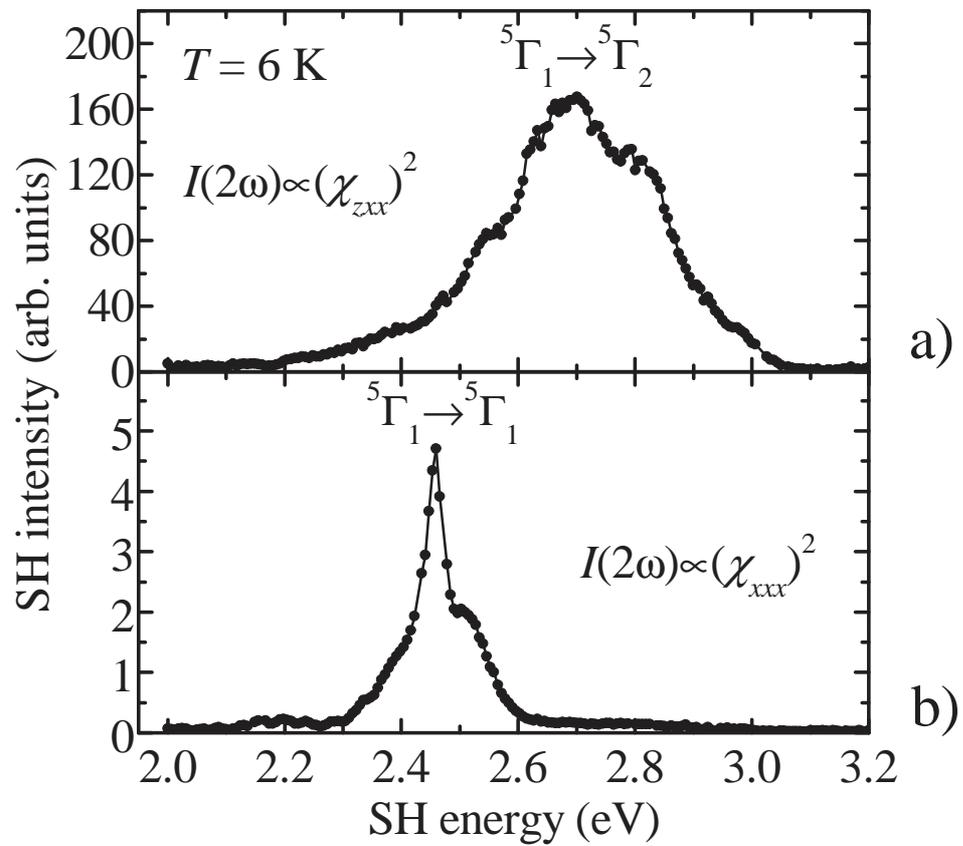


Рисунок 4.1. Спектры ГВГ для  $\text{YMnO}_3$ , связанные с сегнетоэлектрическим порядком (a) и антиферромагнитным порядком (b) [100]

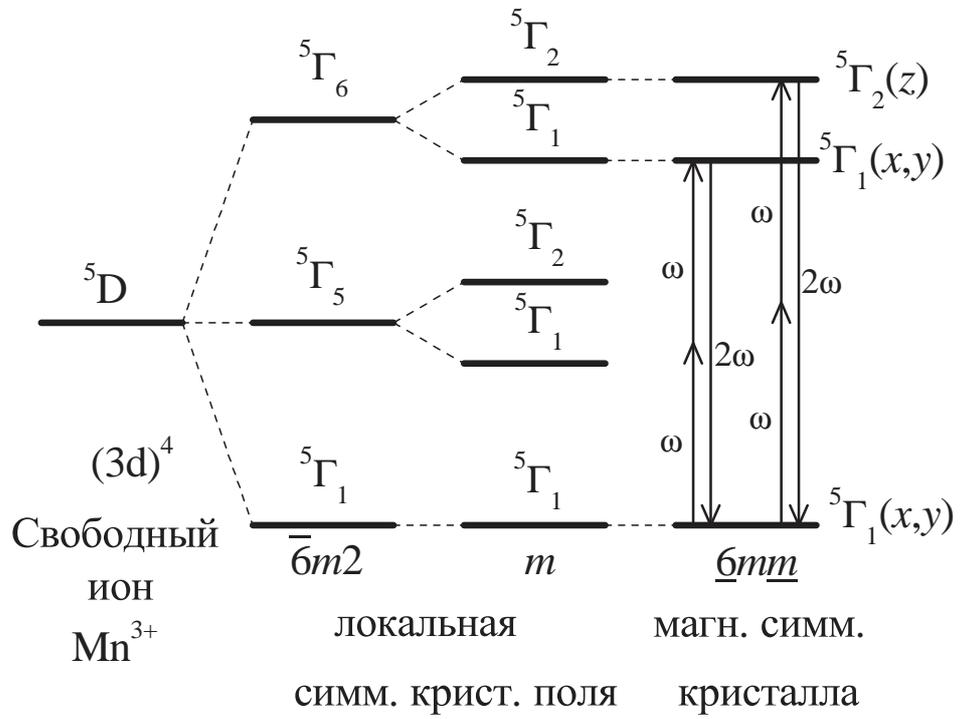


Рисунок 4.2. Энергетическая диаграмма расщеплений состояний ионов  $Mn^{3+}$ , связанных с тригональным бипирамидальным кристаллическим полем [100]

состояния —  ${}^5\Gamma_1(x, y)$  и  ${}^5\Gamma_2(z)$ . Локализованные электронные переходы  ${}^5\Gamma_1 \rightarrow {}^5\Gamma_1$  разрешены для  $\mathbf{E}(\omega) \perp z$ , а переходы  ${}^5\Gamma_1 \rightarrow {}^5\Gamma_2$  разрешены для  $\mathbf{E}(\omega) \parallel z$  [206]. Для получения правил отбора для переходов, участвующих в процессе ГВГ, необходимо учесть элементы симметрии для конкретной точечной группы кристалла, при этом усредняются правила отбора для шести ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в кристаллической ячейке. Это усреднение приводит к частичному перекрытию между поляризациями  $x$ ,  $y$  и  $z$  вследствие того, что локальные оси симметрии не совпадают осями симметрии всего кристалла. Согласно формулам (4.1) и (4.2) мы можем приписать сегнетоэлектрический вклад в ГВГ к переходу  ${}^5\Gamma_1 \rightarrow {}^5\Gamma_2$  при 2.7 eV и антиферромагнитный вклад в ГВГ к переходу  ${}^5\Gamma_1 \rightarrow {}^5\Gamma_1$  при 2.46 eV. Электронный переход  ${}^5\Gamma_1 \rightarrow {}^5\Gamma_5$  ( ${}^5\Gamma_1, {}^5\Gamma_2$ ) происходит при более низкой энергии и может вносить вклад в сильное поглощение в  $\text{YMnO}_3$  на энергиях более 1.55 eV.

### Температурная зависимость антиферромагнитного вклада в ГВГ

На рис. 4.3 показана температурная зависимость антиферромагнитного вклада в ГВГ при  $2\hbar\omega = 2.46$  eV в  $\text{YMnO}_3$ . Сигнал ГВГ зануляется при температурах выше  $T_N \simeq 74$  К. Т. о., это напрямую свидетельствует о том, что этот сигнал связан с антиферромагнитным параметром порядка. Это температурное поведение антиферромагнитного вклада в ГВГ контрастирует с измерениями магнитной восприимчивости, которая не показывает аномалии в области температуры Нееля  $T_N$  [160, 183, 184]. Анализ температурного поведения антиферромагнитного вклада ниже температуры  $T_N$  на основе зависимости  $I^{AFM}(2\omega) \propto (1 - T/T_N)^{2\beta}$  дает критический индекс антиферромагнитного параметра порядка  $\beta = 0.38 \pm 0.02$ .

**Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ в гексагональных манганитах** Измерения вращательной анизотропии интенсивности

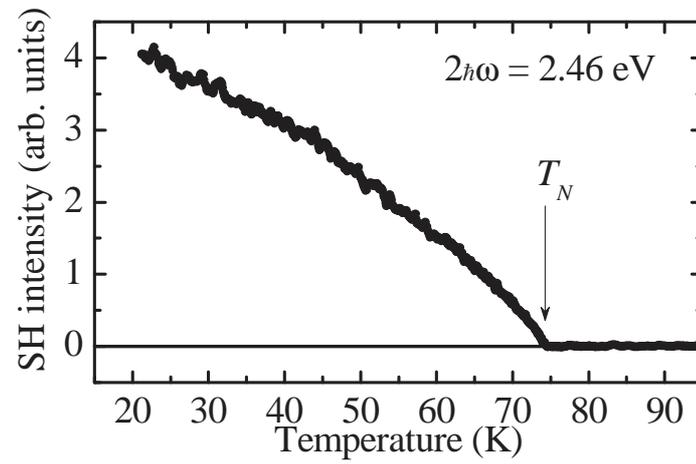


Рисунок 4.3. Температурная зависимость антиферромагнитного вклада в ГВГ в YMnO<sub>3</sub> [100]

ГВГ для сегнетоэлектрического вклада были выполнены в геометрии  $\mathbf{E}(\omega) \perp \mathbf{E}(2\omega)$ . Интенсивность ГВГ измерялась как функция азимутально-го угла анализатора  $\varphi$ . Результаты показаны на рис. 4.4. Как ожидалось из формул (4.1), вращательная анизотропия интенсивности ГВГ имеет двукратную симметрию вида:

$$I^{FE}(2\omega) \propto \cos^2(\varphi). \quad (4.4)$$

Вращательная анизотропия для антиферромагнитного вклада в ГВГ измерена для двух геометрий  $\mathbf{E}(\omega) \parallel \mathbf{E}(2\omega)$  и  $\mathbf{E}(\omega) \perp \mathbf{E}(2\omega)$ , как показано на рис. 4.5. В соответствие с формулами (4.2) экспериментальные данные определяются шестикратной вращательной симметрией вида:

$$I^{AFM}(2\omega) \propto \chi_{xxx}^{(c)} \cos^2(3\varphi), \quad (4.5)$$

для  $\mathbf{E}(\omega) \parallel \mathbf{E}(2\omega)$ ,

$$I^{AFM}(2\omega) \propto \chi_{xxx}^{(c)} \sin^2(3\varphi), \quad (4.6)$$

для  $\mathbf{E}(\omega) \perp \mathbf{E}(2\omega)$ .

Рассчитанные значения интенсивности ГВГ по этим формулам показаны на рис. 4.5а и 4.5б сплошными линиями. Это первое наблюдение анизотропии подобного вида для антиферромагнитного вклада в ГВГ.

**Интерференция между сегнетоэлектрическим и антиферромагнитным вкладами в ГВГ** Интерференционные спектры ГВГ были измерены отдельно для двух антиферромагнитных доменов  $+l$  и  $-l$  при положении анализатора  $\vartheta = 40^\circ$  относительно поляризатора. На рис. 4.6 показан контраст интенсивности ГВГ для  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов как функция энергии фотонов второй гармоники. Контраст интенсивности ГВГ для  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов определен таким образом:

$$\rho = \frac{I(2\omega, +l) - I(2\omega, -l)}{I(2\omega, +l) + I(2\omega, -l)}, \quad (4.7)$$

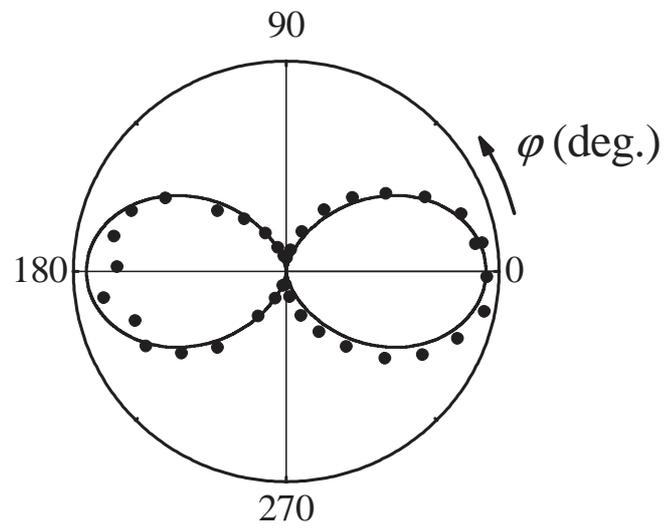


Рисунок 4.4. Вращательная анизотропия сегнетоэлектрического вклада в ГВГ в геометрии  $\mathbf{E}(\omega) \perp \mathbf{E}(2\omega)$  [100]

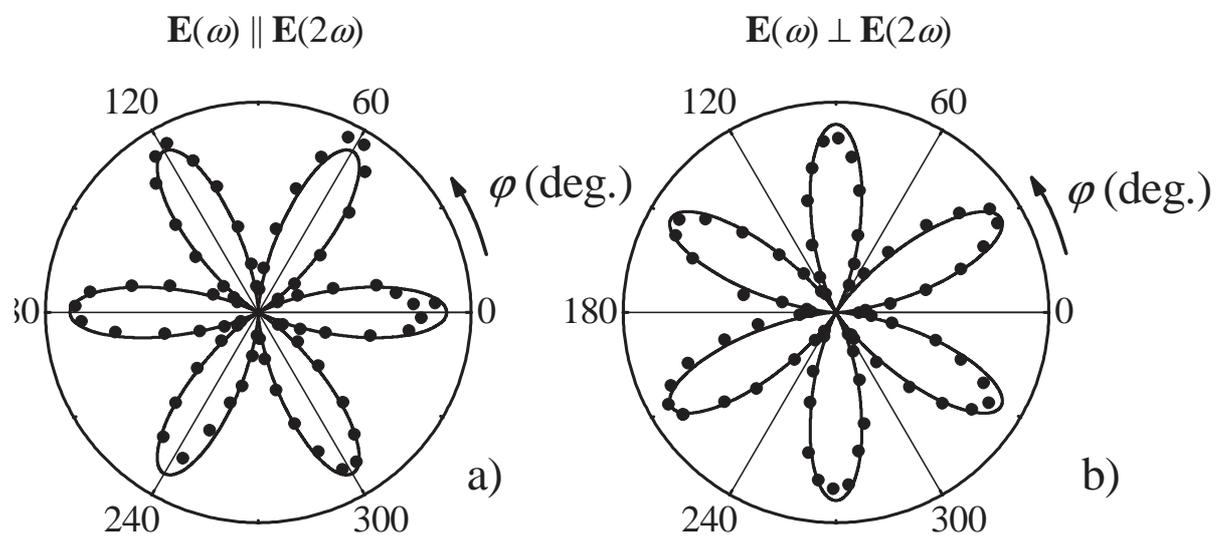


Рисунок 4.5. Вращательная анизотропия антиферромагнитного вклада в ГВГ для двух различных геометрий эксперимента [100]

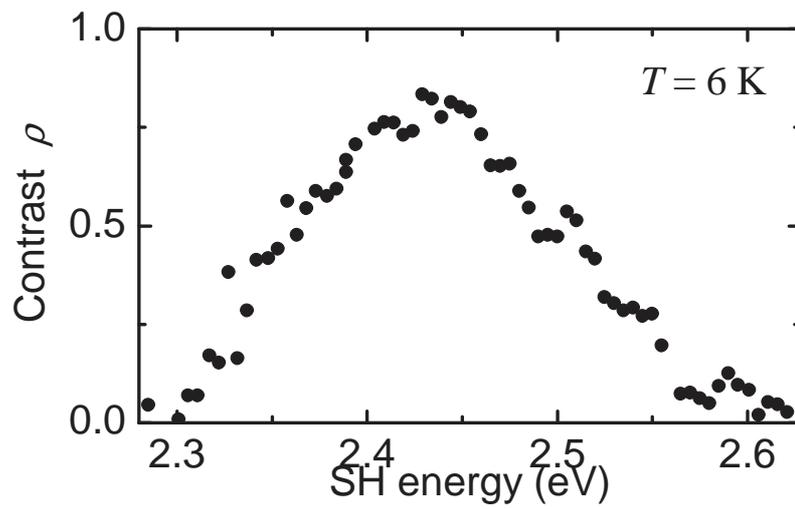


Рисунок 4.6. Контраст интенсивности ГВГ для  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов как функция энергии фотонов в спектральной области, где наблюдается перекрытие электронных переходов, отвечающих за сегнетоэлектрический и антиферромагнитный вклады [100, 185]

где  $I(2\omega, +l)$  и  $I(2\omega, -l)$  являются интенсивностями ГВГ в  $+l$  и  $-l$  антиферромагнитных доменах, соответственно. Инвариантный по операции обращения времени сегнетоэлектрический и неинвариантный антиферромагнитный вклады могут перекрываться в спектральном диапазоне ГВГ 2.3–2.6 eV, таким образом открывая возможность для интерференции между двумя внутренними источниками нелинейных волн различной природы.

Контраст интенсивности ГВГ для  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов при  $2\hbar\omega = 2.46$  eV как функция азимутального угла анализатора  $\vartheta$  показан на рис. 4.7.

Контраст ГВГ измерялся для фиксированных поляризации света на основной частоте  $\mathbf{E}(\omega) \parallel x$ . Эти данные хорошо аппроксимируются функцией вида [208]:

$$\rho = 2 \frac{\Phi \tan \vartheta \cos \delta}{1 + (\Phi \tan \vartheta)^2}, \quad (4.8)$$

где  $\Phi = \chi_{zxx}^{(i)} \sin(\alpha/2) / \chi_{xxx}^{(c)} = 2 \pm 0.1$ ,  $\delta = 40^\circ \pm 2^\circ$  является разностью фаз между нелинейными волнами, связанными с восприимчивостями  $\chi_{zxx}^{(i)}$  и  $\chi_{xxx}^{(c)}$ .

**4.1.3. Визуализация  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов методом ГВГ** Интерференция между сегнетоэлектрическим и магнитным вкладами в ГВГ может быть использована для визуализации  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов, неразличимых в линейной оптике. Этого можно достичь, когда образец повернут на некоторый угол относительно оси  $x$ , а входная поляризация  $\mathbf{E}(\omega) \parallel x$ . В этих условия оба вклада перекрываются и, следовательно, могут интерферировать. Величиной контраста интенсивности ГВГ можно легко управлять, поворачивая анализатор, как было показано выше. На рис. 4.8 показаны два изображения антиферромагнитных структур, наблюдаемых в  $\text{YMnO}_3$  для двух положений анализатора ( $\vartheta = \pm 40^\circ$ ). Контрастом можно легко управлять, выбирая соответствующее положение анализато-

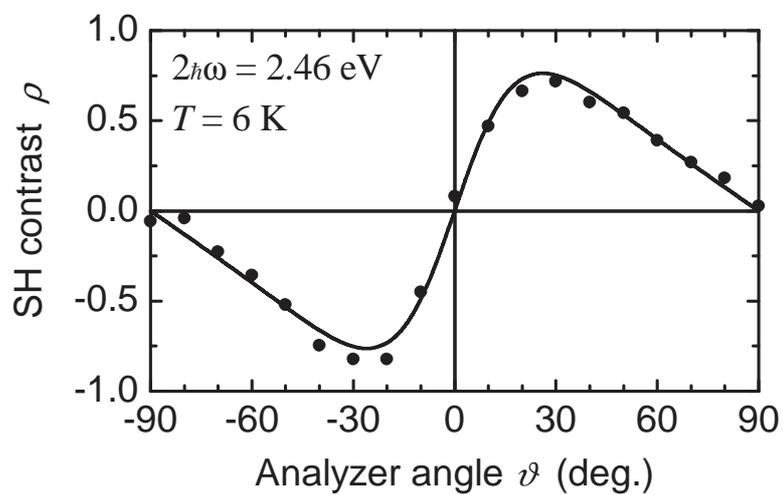


Рисунок 4.7. Контраст интенсивности ГВГ для  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов при  $2\hbar\omega = 2.46$  eV как функция азимутального угла анализатора  $\vartheta$  [100, 185]



Рисунок 4.8. Изображения  $180^\circ$  антиферромагнитных доменов в  $\text{YFeO}_3$  для двух положений анализатора  $-40^\circ$  (a) и  $+40^\circ$  (b) [100, 185]

ра. Антиферромагнитные домены легко различимы в той области образца, которая была предварительно поляризована с помощью внешнего электрического поля. Наоборот, в неполяризованной области ГВГ сигналы намного слабее из-за наличия мелкой сегнетоэлектрической доменной структуры [181, 182], которая обуславливает деструктивную интерференцию нелинейных волн от доменов с разным знаком спонтанной поляризации.  $180^\circ$  сегнетоэлектрические домены могут быть визуализированы, используя интерференцию сигналов ГВГ как от внутреннего сегнетоэлектрического вклада, так и внешнего источника ГВГ, например кварцевой пластинки [209, 210].

**4.1.4. ГВГ в области реориентационных фазовых переходов в  $\text{RMnO}_3$**  На рис. 4.9 показаны спектральные, угловые и температурные зависимости ГВГ в  $\text{HoMnO}_3$  для света, распространяющегося вдоль оптической оси ( $\mathbf{k} \parallel z$ ). Графики в полярных координатах показывают шестилепестковые вращательные анизотропии ГВГ выше и ниже температуры реориентационного фазового перехода  $T_R = 41$  К. Наличие сильного сигнала ГВГ для  $\mathbf{k} \parallel z$  позволяет выбрать три возможных магнитных П. Г., для которых ГВГ не зануляется в этой геометрии —  $P\bar{6}3cm$  ( $T < T_R$ ),  $P\bar{6}3$  ( $T \approx T_R$ ), и  $P\bar{6}3cm$  ( $T > T_R$ ) (см. табл. 4.1). При температурах выше температуры Нееля  $T_N = 72$  К сигналы ГВГ зануляются, что подтверждает их магнитную природу. При температуре  $T_R = 41$  К происходит изменение магнитной структуры — все спины поворачиваются в базисной плоскости  $xy$  на угол  $90^\circ$ . По правилам отбора для соответствующих магнитных П. Г. ниже  $T_R = 41$  К нелинейная восприимчивость  $\chi_{yuy}^{(c)}$  имеет ненулевую величину, а выше  $T_R = 41$  К — нелинейная восприимчивость  $\chi_{xxx}^{(c)}$  является ненулевой. Спиновая переориентация этого типа также наблюдалась по дифракции нейтронов [211], однако, лишь методом ГВГ может быть сделано однозначное определение магнитных пространственных групп.

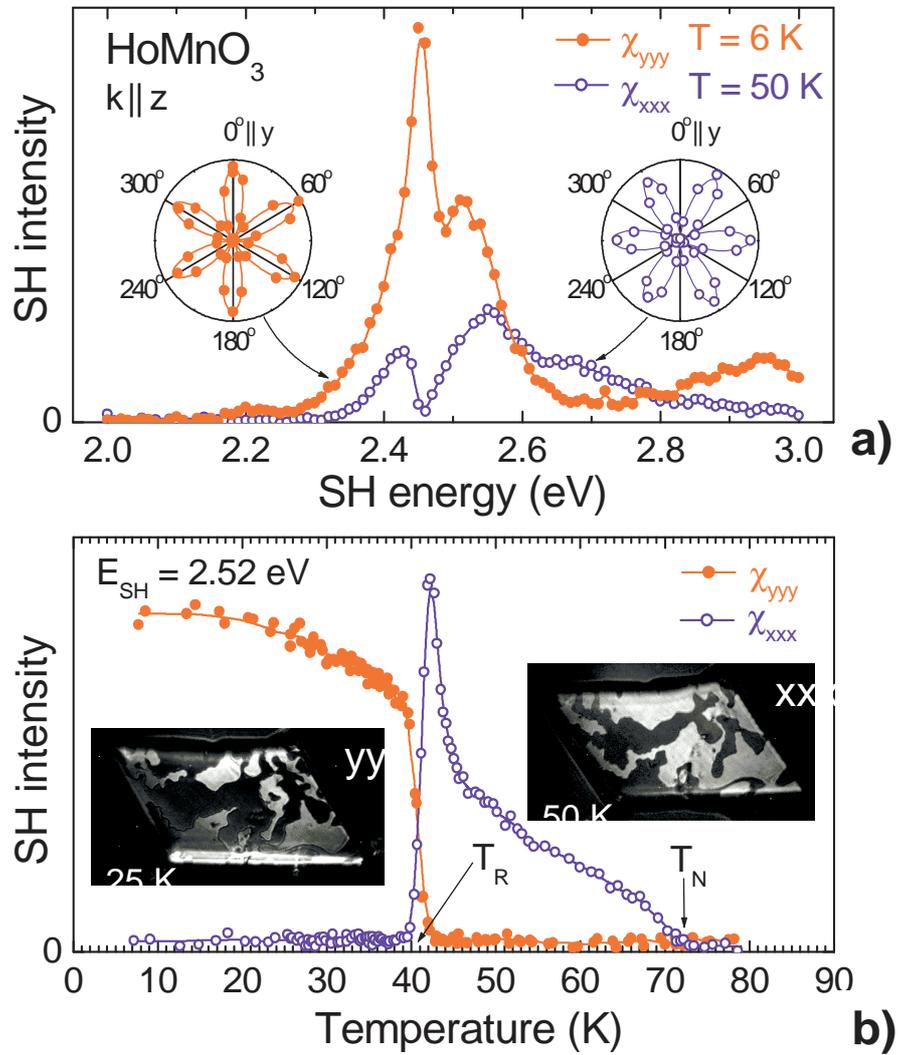


Рисунок 4.9. Спектральные, угловые и температурные зависимости ГВГ для нелинейных компонент  $\chi_{xxx}^{(c)}$  (светлые кружки) и  $\chi_{yyy}^{(c)}$  (темные кружки) [101]

Рис. 4.10 показывает серию изображений, полученных методом ГВГ для  $\text{ScMnO}_3$  при различных температурах ниже  $T_N = 123$  К для нелинейных компонент  $\chi_{xxx}^{(c)}$  и  $\chi_{yyy}^{(c)}$ . Немного ниже  $T_N = 123$  К, было найдено, что для всего образца, это соответствует П. Г.  $P\bar{6}_3cm$ . В температурной области 22–62 К, спины в красной области развернуты на  $90^\circ$ , П. Г.  $P\bar{6}_3cm$ ,  $\chi_{xxx}^{(c)} = 0$  и  $\chi_{yyy}^{(c)} \neq 0$ . Отметим, хотя граница этого перехода двигается по образцу с температурой, полный  $90^\circ$  поворот спинов происходит немедленно, как только достигнута локальная температура переориентации. Ниже  $T = 22$  К зеленая область также испытывает переориентацию спинов. В этой области угол  $\varphi$  между спинами и осью  $x$  возрастает с уменьшением температуры, но полный  $90^\circ$  поворот не происходит в отличие от красной области. При  $T = 1.5$  К,  $\varphi$  изменяется между  $72^\circ$  нижнего правого угла около синей области и  $30^\circ$  на противоположной границе с красной областью. В силу низкой симметрии  $P\bar{6}_3$ ,  $\chi_{xxx}^{(c)}$  и  $\chi_{yyy}^{(c)}$  имеют ненулевые значения. Часть синей области сохраняется вплоть до  $T = 1.5$  К. Т. о., обнаружено сосуществование трех магнитных фаз в одном монокристалле при низких температурах, что может быть связано с малой магнитной анизотропией в плоскости  $xy$  и наличием каких-либо неоднородностей в образце, например напряжений.

**4.1.5. Определение магнитных пространственных групп гексагональных манганитов  $\text{RMnO}_3$  методом ГВГ** Методы исследований с использованием рентгеновской, электронной и нейтронной дифракции являются мощными инструментами для изучения симметрии кристаллов. Однако эксперименты по дифракции не позволяют проводить полное определение кристаллографических точечных и пространственных групп, поэтому требуются дополнительные макроскопические методы [212]. Определение магнитной структуры — это еще более сложная задача. Кроме недавних экспериментов по рентгеновской дифракции [213], нейтронная дифрак-

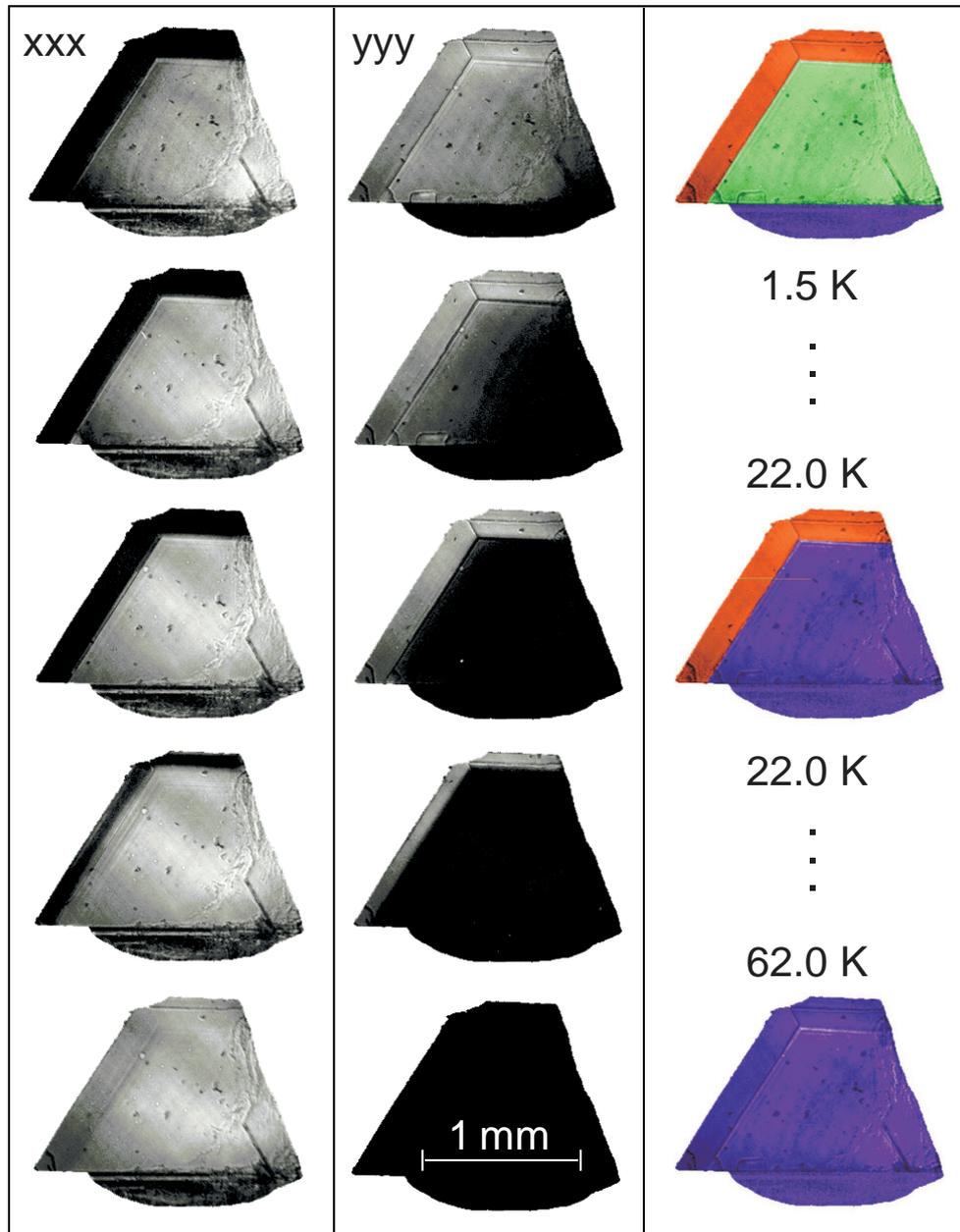


Рисунок 4.10. Изображения, полученные методом ГВГ для  $\text{ScMnO}_3$  при различных температурах ниже  $T_N = 123$  К. Каждая пара черно-белых изображений экспонировалась в свете ГВГ при  $2\hbar\omega = 2.44$  eV для нелинейных компонент  $\chi_{xxx}^{(c)}$  и  $\chi_{yuy}^{(c)}$ . Красная, зеленая и синяя области соответствуют П. Г.  $P\bar{6}3cm$ ,  $P\bar{6}3$ , и  $P\bar{6}3cm$ , соответственно [101]

ция остается единственным практическим методом для определения магнитных точечных и пространственных групп [214,215]. Все же есть несколько ограничений в данном методе. Требуется большие образцы, которые должны быть не только монокристаллами, но и находиться в однодоменном магнитном состоянии [214]. Эти критерии зачастую трудно выполнить. Обработка данных становится еще более трудоемкой задачей для сложных неколлинеарных спиновых структур. Магнитные структуры могут быть неразличимыми, особенно если используются неполяризованные нейтроны. Опять требуется дополнительная информация, получаемая магнитными, магнитоэлектрическими и магнитооптическими методами. Тем не менее из-за интегрального характера измерений этих методов, определение магнитной структуры кристалла может быть неоднозначным. Принципиальные или технические ограничения экспериментов по дифракции могут быть преодолены при использовании метода ГВГ для точного определения магнитных структур определенных классов магнитоупорядоченных соединений. Здесь приводятся результаты по определению магнитных пространственных групп гексагональных манганитов  $R\text{MnO}_3$ .

Рис. 4.11 дает общую диаграмму для пространственных магнитных групп, реализуемых в гексагональных манганитах  $R\text{MnO}_3$  при различных температурах. Определение симметрии  $R\text{MnO}_3$  было выполнено методом ГВГ в комбинации с рентгеноструктурным анализом. Отметим, что для всех исследованных соединений  $R\text{MnO}_3$  имеет место модель с параллельной ориентацией спинов в плоскостях  $z = 0$  и  $c/2$ . Слабый ферромагнитный момент, который обсуждался в работах [216,217], не подтверждается по исследованиям методом ГВГ. Следует сказать, что экспериментальное определение пространственных магнитных групп, основанное на симметричных правилах ГВГ, не может быть затруднено наличием ферромагнитных примесей  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , что может иметь место в обычных экспериментах по измерению

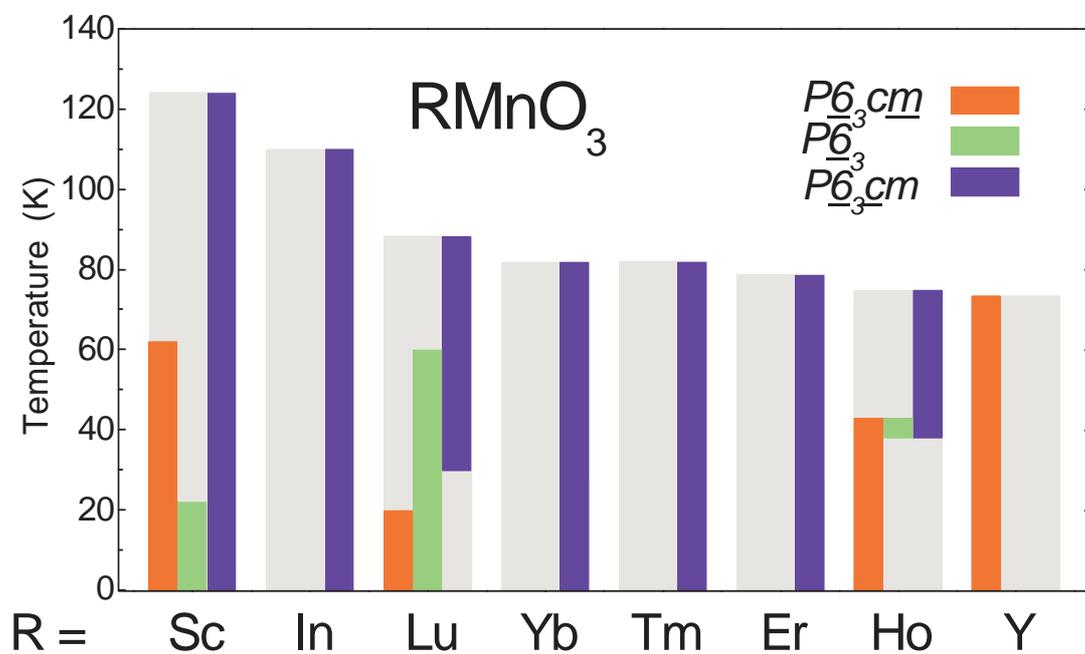


Рисунок 4.11. Сводная диаграмма для пространственных магнитных групп, реализуемых в гексагональных манганитах  $RMnO_3$  при различных температурах [101]

намагниченности. Низкосимметричная группа  $P\bar{6}_3$  с направлением спина от  $0$  до  $90^\circ$  в базисной плоскости имеет место для скандиевого манганита  $ScMnO_3$ . Однако аналогичный вывод, сделанный для  $ErMnO_3$  и  $TmMnO_3$  [211], не подтверждается по исследованиям ГВГ.

#### 4.2. Генерация второй оптической гармоники в centrosymmetric антиферромагнетиках $CoO$ , $NiO$ и $KNiF_3$

Большой исследовательский интерес к антиферромагнетикам отчасти связан с их практическим использованием для магнитных затворов (magnetic valves), являющимися основой для магнитных головок считывания в современных дисковых носителях информации. С другой стороны, антиферромагнетики могут сами выступать в качестве материала для сверхбыстрых устройств оптической записи информации [218]. В связи с этим является актуальным исследование нелинейных оптических свойств антиферромагнетиков. Эксперименты по генерации второй оптической гармоники зачастую ограничиваются неcentrosymmetric соединениями, в которых ГВГ разрешена в электродипольном приближении [11]. Это ограничение существенно уменьшает число потенциальных магнитоупорядоченных соединений для исследований методом ГВГ, поскольку большинство из них являются centrosymmetric. На примере трех хорошо известных centrosymmetric антиферромагнетиков  $CoO$ ,  $NiO$  и  $KNiF_3$  будет показано, что может наблюдаться резонансное усиление магнитодипольного вклада в ГВГ. Это существенно расширяет круг материалов для нелинейных оптических исследований.

**4.2.1. Сравнение спектров ГВГ и линейного поглощения в  $CoO$ ,  $NiO$  и  $KNiF_3$**  Спектры ГВГ и поглощения были измерены в диапазоне энергий фотонов  $\hbar\omega = 1.3-2.3$  eV. Рисунки 4.12-4.14 показывают спектры

ГВГ и поглощения NiO, KNiF<sub>3</sub> и CoO при низких температурах. Несмотря на то, что пространственная инверсия  $I$  является операцией симметрии как для кристаллографической структуры, так и для магнитной структуры, достаточно сильные сигналы ГВГ наблюдаются в этих кристаллах в области энергий  $2\hbar\omega$ . Следует отметить, что величины сигналов ГВГ сравнимы с теми, которые наблюдаются в нецентросимметричных кристаллах, например, в гексагональных манганитах RMnO<sub>3</sub>. Спектры ГВГ для NiO и KNiF<sub>3</sub> очень похожи — наблюдаются две сильных узких линии около 0.97 eV (ГВГ: 1.94 eV) для NiO и около 0.84 eV (ГВГ: 1.69 eV) для KNiF<sub>3</sub>. В CoO зафиксированы две узких линии около 0.87 eV и 0.90 eV (ГВГ: 1.74 eV и 1.81 eV, соответственно). Сравнение спектров ГВГ и спектров поглощения в CoO, NiO и KNiF<sub>3</sub> показывает, что сигналы ГВГ с энергией  $2\hbar\omega$  в основном отображают электронные переходы с энергией  $\hbar\omega$ , которые хорошо заметны в спектрах поглощения.

#### 4.2.2. Температурная зависимость интенсивности ГВГ в NiO

Рис. 4.15 показывает температурную зависимость интенсивности ГВГ в кристалле NiO с ориентацией типа (001). Сигналы обнаружены лишь при температурах ниже температуры Нееля  $T_N$ . Т. о. установлено, что ГВГ возникает лишь в магнитоупорядоченном состоянии для данной ориентации кристалла. Интенсивность ГВГ хорошо аппроксимируется следующим выражением:  $I(2\omega) \propto (1 - T/T_N)^{2n\beta}$ . Определен критический индекс  $\beta$  для антиферромагнитного параметра порядка  $\ell$  —  $\beta = 0.36 \pm 0.02$  для  $n = 2$  и  $T_N = 523$  К. Хорошее соответствие  $\beta$  с литературными значениями 0.35 — 0.41 [186, 219] однозначно свидетельствует, что имеется лишь один вариант для параметра  $n = 2$ . Т. о., нелинейная поляризация ГВГ является квадратичной функцией параметра порядка  $\ell$  и, следовательно, связана с магнитоупорядоченными искажениями кристаллической решетки NiO в ре-

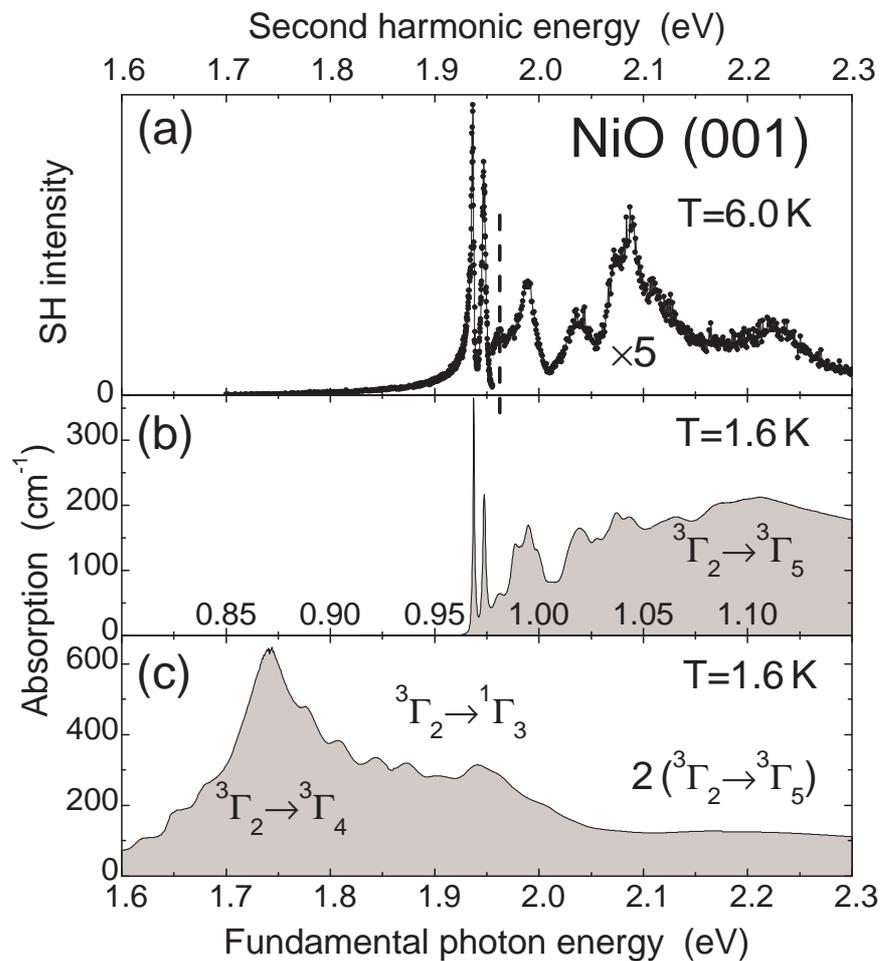


Рисунок 4.12. Спектры ГВГ и линейного оптического поглощения в многодоменном кристалле NiO(001) при низких температурах [120–123]

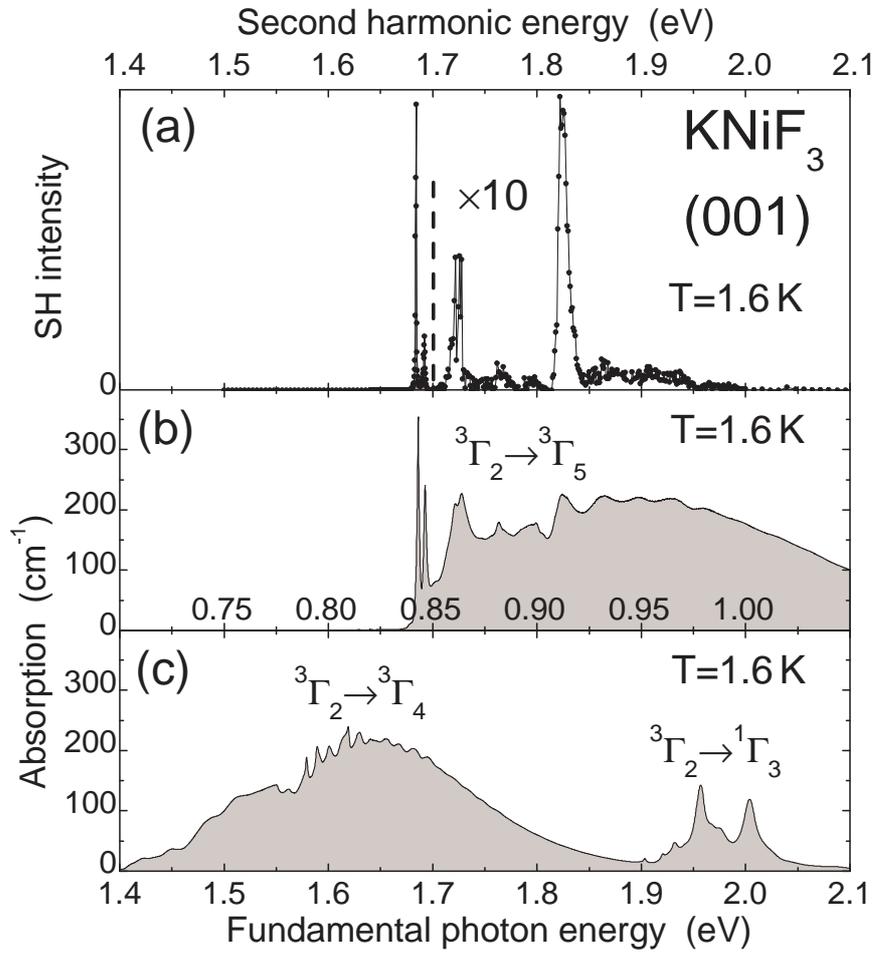


Рисунок 4.13. Спектры ГВГ и линейного оптического поглощения в многодоменном кристалле  $\text{KNiF}_3(001)$  при низких температурах [121, 123]

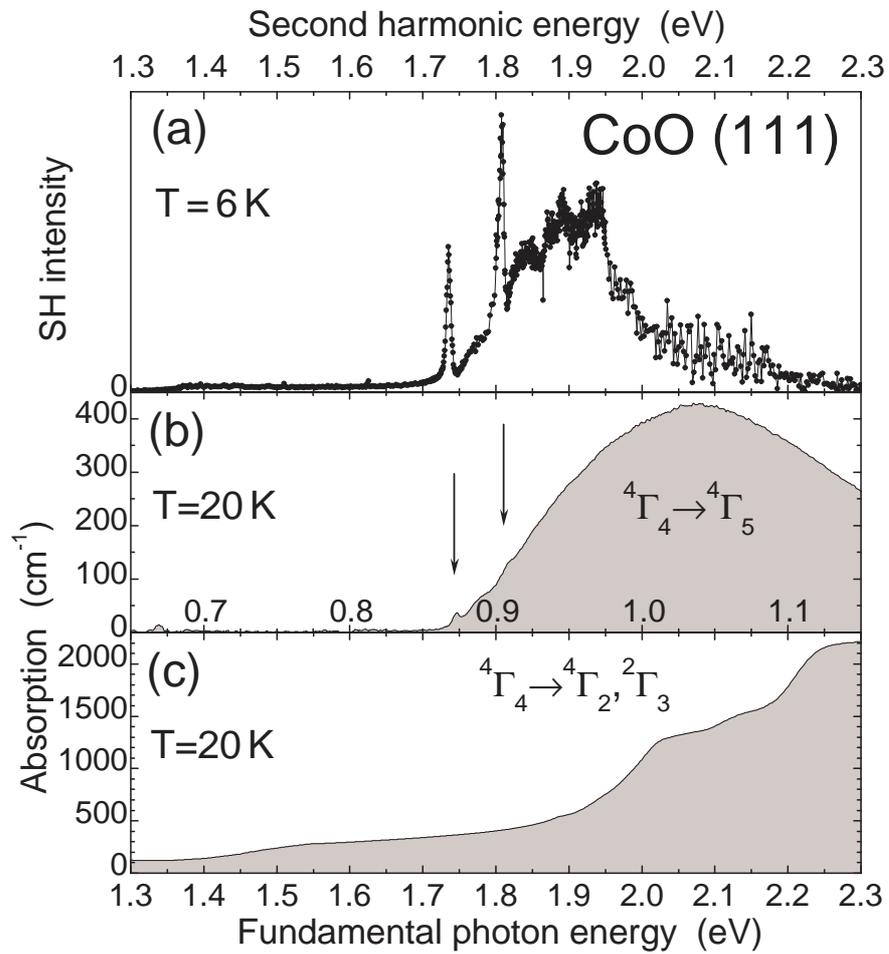


Рисунок 4.14. Спектры ГВГ и линейного оптического поглощения в многодоменном кристалле  $\text{CoO}(111)$  при низких температурах [121]

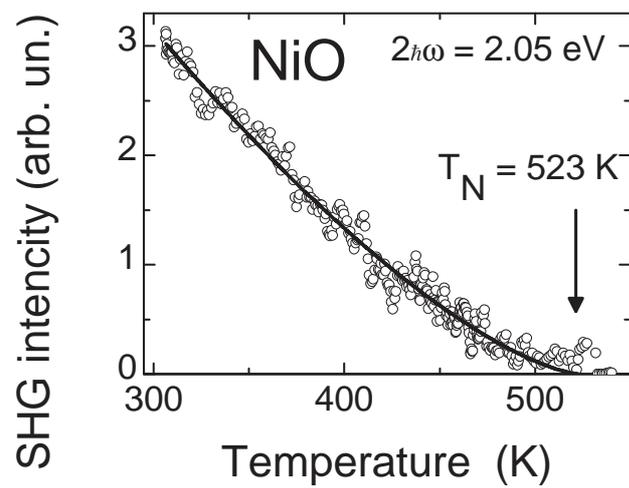


Рисунок 4.15. Температурная зависимость интенсивности ГВГ в кристалле NiO с ориентацией типа (001)[120]

зультате появления магнитного порядка в системе ионов  $\text{Ni}^{2+}$ .

**4.2.3. Обсуждение результатов по ГВГ в центросимметричных антиферромагнетиках  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{KNiF}_3$**  Данные по оптическим спектрам поглощения  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{KNiF}_3$  могут быть найдены в справочной серии Landolt-Vörnstein [186]. Спектры поглощения в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах связаны с  $d-d$  электронными переходами и могут быть интерпретированы на основе теории кристаллического поля. Электронная структура этих соединений была предметом интенсивных исследований (см., например, для  $\text{NiO}$  — экспериментальные работы — [186, 220–222], теоретические работы — [223–225]).

На рис. 4.16 представлена последовательность расщеплений электронных состояний для конфигурации  $(3d)^8$  ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в антиферромагнетике  $\text{NiO}$  с учетом кристаллического поля, спин-орбитального и обменного взаимодействий и поля анизотропии ниже температуры Нееля  $T_N$ . Влиянием некубических искажений можно пренебречь при сравнении с воздействием обменного и спин-орбитального взаимодействий на основное состояние  ${}^3\Gamma_2^+$  и возбужденное состояние  ${}^3\Gamma_5^+$ . Величины обменного расщепления ( $\sim 0.1$  eV) и расщепления в поле анизотропии ( $\sim 1$  meV) получены из работы [188]. В случае низких температур ( $T < 10$  K) электронные переходы могут возбуждаться лишь с самого нижнего подуровня  $\Gamma_1^+$ . Структура первой возбужденной зоны связана со спин-орбитальным и обменным расщеплениями, а электронные переходы в эту зону носят *магнитодипольный* характер [226]. Электронные переходы на спин-орбитальные состояния  ${}^3\Gamma_5^+$  могут быть однозначно определены как показано на рис. 4.12b, две первых узких линии связаны с переходами с самого нижнего подуровня  $\Gamma_1^+$  основного состояния. Т. о., структура этих переходов связана с обменным расщеплением спин-орбитальных подуровней. Такая интерпретация отли-

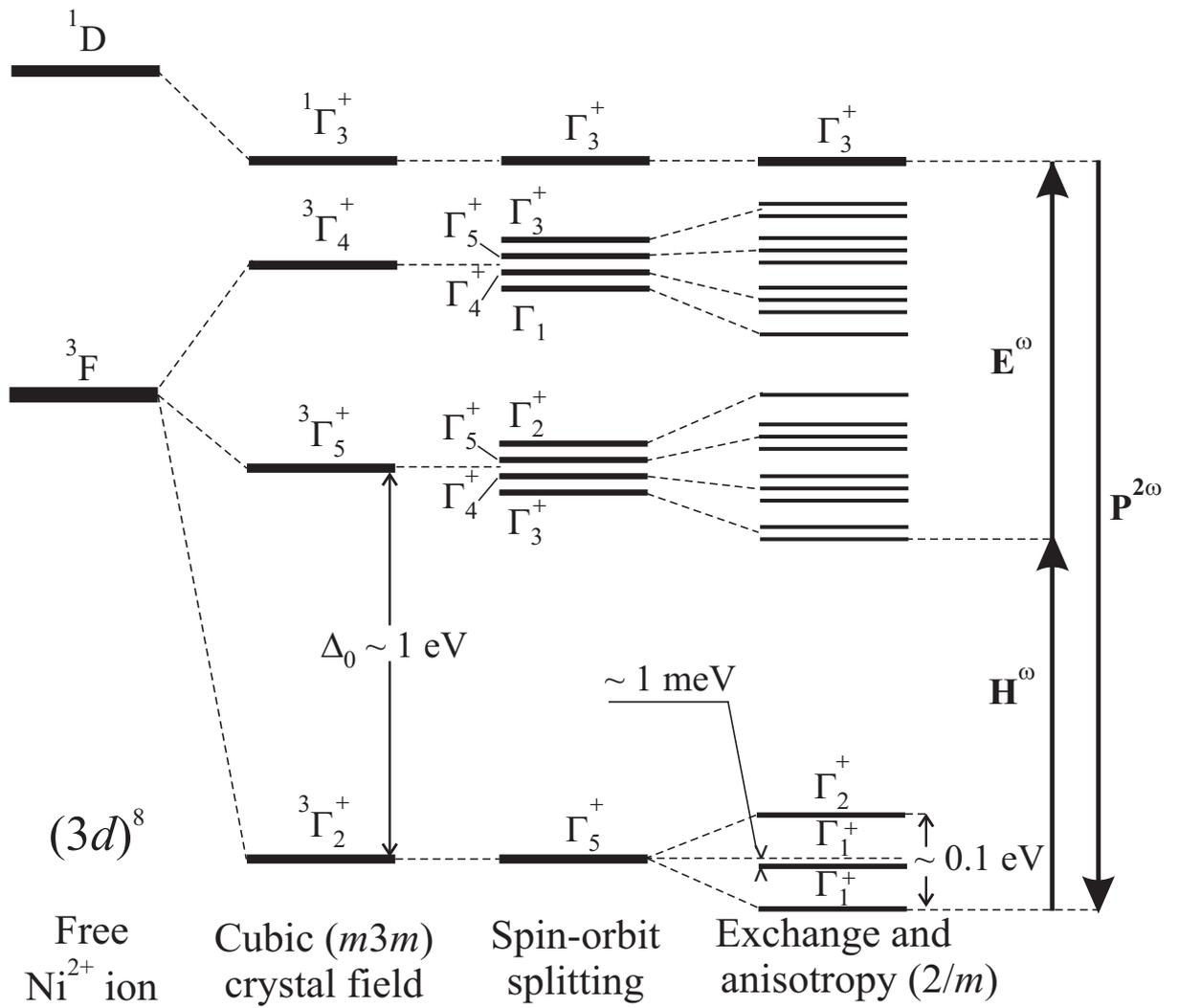


Рисунок 4.16. Электронная диаграмма  $((3d)^8)$  состояний ионов  $Ni^{2+}$  в октаэдрическом кристаллическом поле антиферромагнетика NiO [120]

чается от принятой в работе [221], в которой две первых узких линии были приписаны к возбуждениям с двух нижних подуровней основного состояния.

В силу того, что структура антиферромагнетиков CoO, NiO и KNiF<sub>3</sub> остается centrosymmetric в магнитоупорядоченном состоянии [192], наличие сильных сигналов ГВГ можно объяснить, если учесть нелинейные процессы, не связанные с чистым электродипольным механизмом. В общем случае, нелинейные вклады в формуле (1.1), связанные с электрическим дипольным моментом  $\mathbf{P}$ , магнитным дипольным моментом  $\mathbf{M}$  и электрическим квадрупольным моментом  $\hat{\mathbf{Q}}$ , могут быть записаны в матричной форме [120]:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{M} \\ \hat{\mathbf{Q}} \end{pmatrix}^{(2\omega)} \propto \begin{pmatrix} \hat{\chi}^{eee} & \hat{\chi}^{eem} & \hat{\chi}^{emm} \\ \hat{\chi}^{mee} & \hat{\chi}^{mem} & \hat{\chi}^{mmm} \\ \hat{\chi}^{qee} & \hat{\chi}^{qem} & \hat{\chi}^{qmm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}\mathbf{E} \\ \mathbf{E}\mathbf{H} \\ \mathbf{H}\mathbf{H} \end{pmatrix}^{(\omega)}, \quad (4.9)$$

где  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{H}$  являются электрическим и магнитным полями на основной частоте. Нелинейные восприимчивости  $\hat{\chi}^{eee}$ ,  $\hat{\chi}^{emm}$ ,  $\hat{\chi}^{mem}$  и  $\hat{\chi}^{qem}$  запрещены в centrosymmetric средах [79]. Нелинейные восприимчивости  $\hat{\chi}^{qee}$  и  $\hat{\chi}^{qmm}$ , включающие квадрупольные переходы, разрешены и для парамагнитной T. Г.  $m3m$ , и т. о. выше температуры  $T_N$ . Поскольку сигналы ГВГ не были обнаружены выше температуры  $T_N$  (см. рис. 4.15), эти вклады также могут быть исключены из рассмотрения. Следовательно, из девяти нелинейных вкладов в (4.9) лишь  $\hat{\chi}^{mee}$ ,  $\hat{\chi}^{eem}$ , и  $\hat{\chi}^{mmm}$  могут быть ответственными за наблюдаемые сигналы ГВГ. Поверхностный электродипольный вклад разрешен выше и ниже температуры Нееля  $T_N$ . Однако выше  $T_N$  сигналы не наблюдались, следовательно нелинейностью этого типа также надо пренебречь. Кроме того, наблюдаемая вращательная анизотропия интенсивности ГВГ (см. рис.4.18) несовместима по симметричным правилам для поверхностного электродипольного вклада.

Выбор между тремя разрешенными объемными нелинейными вкладами

магнитодипольного типа может быть сделан, если выйти за рамки симметричного рассмотрения на основе теории групп и воспользоваться результатами микроскопического анализа. Необходимо рассмотреть конкретные матричные элементы электронных переходов, входящие в выражение для нелинейной восприимчивости  $\hat{\chi}$ . Например, микроскопическое выражение для тензора  $\hat{\chi}^{eem}$  записывается следующим образом [11, 23, 32]:

$$\chi_{ijk}^{eem} \propto \sum_{g,n,n'} \left[ \frac{(P_i)_{gn}(P_j)_{nn'}(M_k)_{n'g}}{(2\omega - \omega_{ng})(\omega - \omega_{n'g})} + \dots \right] p_g^{(0)}, \quad (4.10)$$

где  $\hbar\omega_{ng}$  и  $\hbar\omega_{n'g}$  соответствуют энергиям переходов между основным состоянием  $|g\rangle$  и возбужденным состоянием  $|n\rangle$  или промежуточным состоянием  $|n'\rangle$ , соответственно.  $M_k$  и  $P_{i,j}$  являются векторными компонентами МД и ЭД операторов моментов, соответственно.  $p_g^{(0)}$  описывает тепловое распределение между подуровнями  $\Gamma_1^+$ ,  $\Gamma_1^+$  и  $\Gamma_2^+$  основного мультиплета  ${}^3\Gamma_2^+$ . Анализируя выражение (4.10), легко понять причину сильного сигнала ГВГ со специфической спектральной зависимостью, похожей на спектр линейного однофотонного поглощения. Нелинейная восприимчивость  $\hat{\chi}^{eem}$  обладает резонансной зависимостью не только для энергии фотонов ГВГ, но и для промежуточных состояний зоны  ${}^3\Gamma_5^+$ . Следовательно, двухфотонный процесс возбуждения существенно усиливается при наличии *двух* резонансных знаменателей на частотах  $\omega$  и  $2\omega$  [см. формулу (4.10)]. В области энергий фотонов выше 1.95 eV, линейное поглощение показывает постепенно уменьшающийся наклон, связанный с переходом  ${}^3\Gamma_2^+ \rightarrow {}^1\Gamma_3^+$  и вкладом от двойного экситонного перехода  $2({}^3\Gamma_2^+ \rightarrow {}^3\Gamma_5^+)$  в области около 2.2 eV [221]. Следовательно, состояния  ${}^3\Gamma_5^+$  являются преобладающими для спектра ГВГ. Двухфотонный переход в состояние  ${}^3\Gamma_4^+$  около 1.75 eV не усиливается, поскольку нет резонансных состояний около 0.875 eV.

Учитывая, что  $\Gamma_4^+$  является неприводимым представлением МД оператора, электронные переходы вида  $\Gamma_5^+ \otimes \Gamma_4^+ = \Gamma_2^+ \oplus \Gamma_3^+ \oplus \Gamma_4^+ \oplus \Gamma_5^+$  из ос-

новного состояния  ${}^3\Gamma_2^+$  во все четыре подуровня промежуточного состояния  ${}^3\Gamma_5^+$  разрешены как МД процесс в октаэдрическом кристаллическом поле для конфигурации  $(3d)^8$  в NiO и KNiF<sub>3</sub> [206]. Переходы с участием фононов в промежуточное состояние могут быть исключены, так как это привело бы к уширению линий, что не наблюдается в случае хорошо разрешаемого дублета  $\Gamma_3^+$ . С другой стороны, переходы  ${}^3\Gamma_5^+ \rightarrow {}^1\Gamma_3^+$  (второй переход при возбуждении ГВГ) и  ${}^1\Gamma_3^+ \rightarrow {}^3\Gamma_2^+$  (процесс излучения ГВГ) разрешаются как ЭД при участии фононов [206, 226]. В подтверждение данной модели следует отметить о сильном линейном поглощении около 2 eV. Таким образом, лишь нелинейная восприимчивость  $\hat{\chi}^{em}$  из трех вышеупомянутых МД типа может быть ответственной за наблюдаемые сильные сигналы ГВГ, а нелинейная поляризация для данного МД процесса может быть записана в следующем виде:

$$\mathbf{P}(2\omega) = \hat{\chi}^{em}(-2\omega; \omega, \omega)\mathbf{E}(\omega)\mathbf{H}(\omega) \quad (4.11)$$

Рисунок 4.17 показывает, что для ионов  $\text{Ni}^{2+}(3d)^8$  и  $\text{Co}^{2+}(3d)^7$  существуют промежуточные электронные состояния, которые могут вносить вклад в нелинейную восприимчивость  $\hat{\chi}^{em}$ . Для ионов  $\text{Mn}^{2+}(3d)^5$  таких состояний нет, следовательно нельзя ожидать многофотонного резонансного усиления ГВГ в антиферромагнетике MnO. Это было подтверждено на эксперименте — сигналы ГВГ отсутствовали в этом соединении. Для антиферромагнетиков NiO и KNiF<sub>3</sub> имеется одна и та же электронная конфигурация ионов  $\text{Ni}^{2+} - (3d)^8$ , что объясняет подобие спектров ГВГ.

**4.2.4. Вращательная анизотропия ГВГ и визуализация доменных состояний** Используя метод вращательной анизотропии интенсивности ГВГ, можно идентифицировать области образца, имеющие различные ориентации магнитного параметра порядка. На рис. 4.18 представлены графики в полярных координатах вращательной анизотропии интенсивности

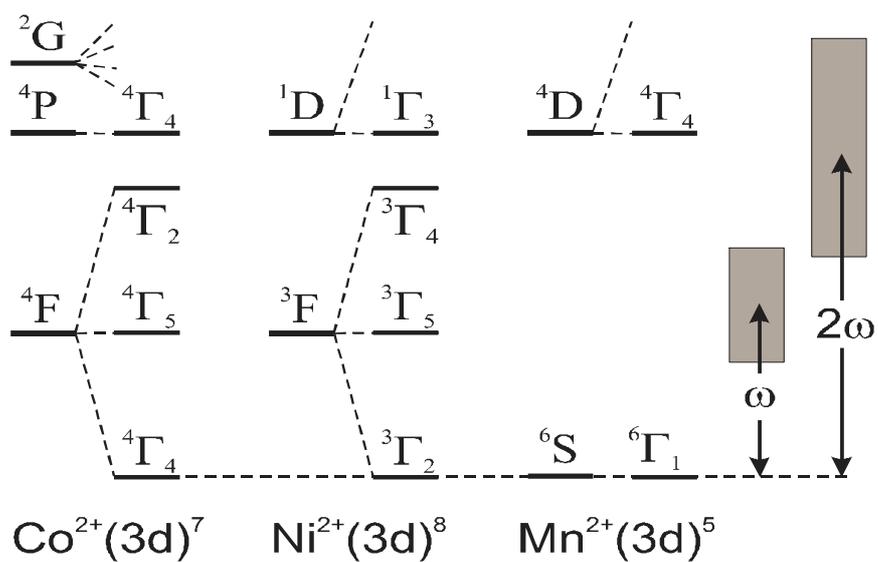


Рисунок 4.17. Схема расщеплений состояний ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в октаэдрическом кристаллическом поле. Показаны области промежуточных состояний на частоте  $\omega$  и область ГВГ ( $2\omega$ ) [121]

ГВГ, измеренной от различных областей образцов NiO и CoO с ориентацией (111). Если сигнал ГВГ снимается со всего кристалла, находящегося в многодоменном состоянии со статистическим распределением доменов, то наблюдается шестилепестковая анизотропия интенсивности ГВГ, отражающая симметрию парамагнитной Т. Г.  $m3m$  в соответствии с теорией фазовых переходов второго рода. Интенсивность ГВГ в образце NiO(111) зануляется каждые  $60^\circ$ , а вращательная анизотропия ГВГ в образце CoO(111) является почти изотропной, что отражает различную ориентацию спинов ионов  $Ni^{2+}$  и  $Co^{2+}$ . Различная ориентация спинов в этих кристаллах в свою очередь приводит к различным наборам ненулевых компонент тензора  $\chi_{ijk}^{em}$  в (4.11). Рисунки 4.18с–4.18е показывают вращательные анизотропии интенсивности ГВГ для трех различных ориентационных S-доменов, выбранных в одном T-доме образца NiO(111). Процедура получения единичных T-доменов с помощью отжига описана в [219]. После применения данной процедуры проводилась идентификация T-доменов в NiO(111) с использованием поляризационного микроскопа (см. рис. 4.19). Хотя T-домены видны в поляризационный микроскоп как области с равномерным распределением интенсивности света, с помощью метода ГВГ можно ясно различить три области, соответствующие ориентационным S-доменам, и в которых максимум интенсивности ГВГ наблюдается для света, поляризованного вдоль осей  $(\bar{2}11)$ ,  $(1\bar{2}1)$  или  $11(\bar{2})$ . Двухлепестковые вращательные анизотропии интенсивности ГВГ и  $120^\circ$  смещение между поляризационными диаграммами ясно свидетельствует, что три исследуемые области соответствуют трем различным S-доменам внутри одного T-домена в NiO(111). Полученный контраст интенсивности ГВГ — нормированная разность интенсивности между максимумом и минимумом сигналов ГВГ — достигает величины 3 : 1, в то время как при использовании линейного магнитного дву-преломления в методе линейной оптики S-домены трудно различимы [219].

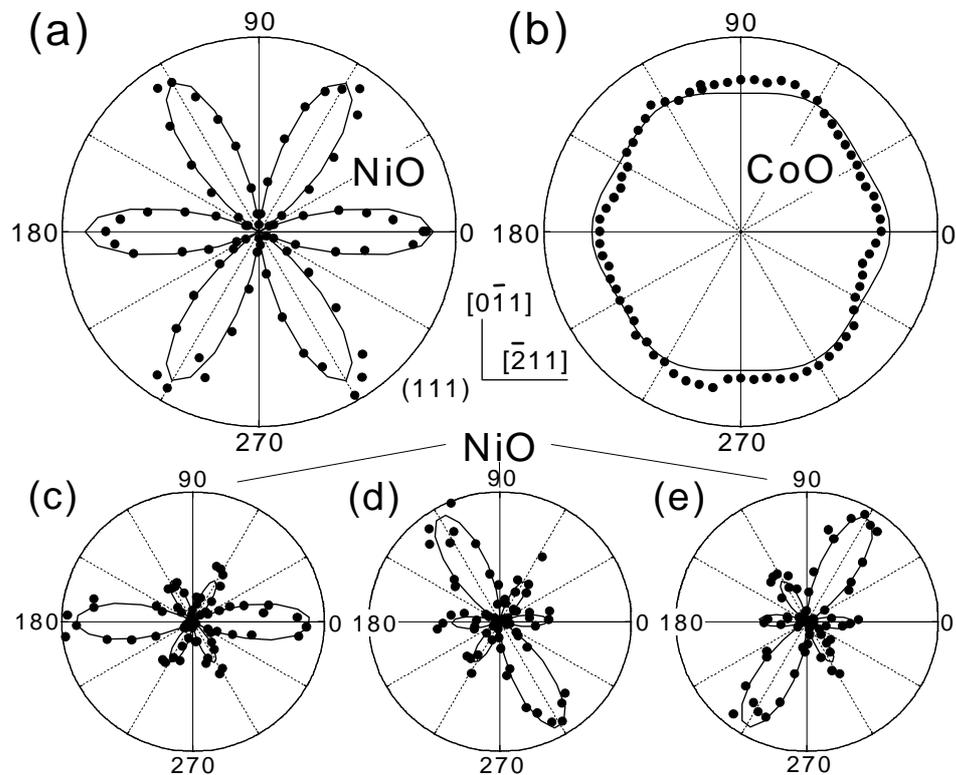


Рисунок 4.18. (a), (b) Вращательная анизотропия интенсивности ГВГ от многодоменных областей образцов NiO(111) и CoO(111). (c)–(e) Вращательные анизотропии интенсивности ГВГ для трех различных ориентационных S-доменов, выбранных в одном T-домене образца NiO(111). Линиями показаны аппроксимации, сделанные с использованием формулы (4.11) и ненулевых компонент тензора  $\chi_{ijk}^{eem}$  для соответствующих точечных групп [121]

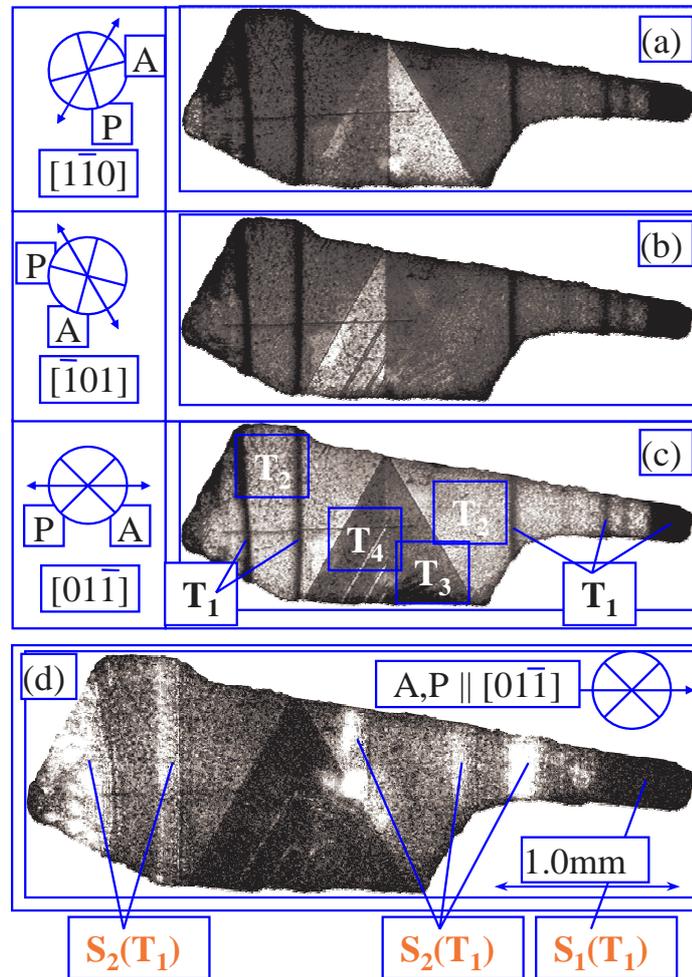


Рисунок 4.19. (а)–(с) Изображения Т-доменов, полученные с использованием поляризационного микроскопа при различных положениях анализатора (А) и поляризатора (Р) в антиферромагнетике NiO(111). (d) Идентификация S-доменов в изображении NiO(111), полученного с помощью ГВГ  $[120]$

Противоположные  $180^\circ$  S-домены, отличающиеся лишь знаком антиферромагнитного параметра порядка  $\ell$  не могут быть различимыми в методе ГВГ вследствие квадратичной связи  $\ell$  с нелинейной поляризацией  $\mathbf{P}(2\omega)$ .

### 4.3. Выводы по Главе 4

1. С использованием нелинейной оптической спектроскопии (ГВГ) проведены первые наблюдения переходов для электронных состояний ионов  $\text{Mn}^{3+}$  в необычном бипирамидальном кислородном окружении [100]. Два типа спектров ГВГ могут быть однозначно интерпретированы как сегнетоэлектрический, который связан с электродипольным вкладом за счет нецентросимметричной кристаллографической структуры, и антиферромагнитный — связан с антиферромагнитным спиновым упорядочением в сегнетоэлектрической кристаллической структуре. Хотя оба вклада являются электродипольными, они характеризуются различными трансформационными свойствами по отношению к временным и пространственным операциям симметрии. Частичное спектральное перекрытие этих двух вкладов позволяет выполнить условия для управляемой нелинейной интерференции.
2. Высокая симметричная чувствительность метода ГВГ (имеется сильная поляризационная зависимость ГВГ даже для кубических кристаллов) и селективность для различных электронных состояний (в зависимости от правил отбора), позволили провести изучение электронной структуры и магнитной симметрии в гексагональных редкоземельных манганитов  $\text{RMnO}_3$  ( $R=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) [101]. Эти модельные соединения относятся к классу мультиферроиков, в которых наблюдается сосуществование сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения. Поэтому данная система представляет боль-

шой интерес как для фундаментальной физики, так и для возможных практических приложений. Методом ГВГ в системе  $\text{RMnO}_3$  впервые была изучена нелинейная поляризация нового типа, являющаяся билинейной функцией сегнетоэлектрического и антиферромагнитного параметров порядка.

3. В редкоземельных манганитах  $\text{RMnO}_3$  ( $\text{R}=\text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) было проведено подробное исследование характера антиферромагнитного упорядочения ионов трехвалентного марганца и определены магнитные точечные группы во всех изученных манганитах [101, 247]. Результаты показывают, что в различных манганитах спины  $\text{Mn}^{3+}$  лежат в плоскости  $xy$  и образуют треугольную структуру. Однако ориентация спинов по отношению к гексагональным осям  $x$  и  $y$  может быть различной, и может меняться в зависимости от температуры. Было доказано, что прежние заключения о магнитной симметрии и свойствах манганитов должны быть пересмотрены. В нескольких манганитах  $\text{RMnO}_3$  ниже температуры Нееля методом ГВГ наблюдались спонтанные реориентационные фазовые переходы, связанные с вращением спинов в плоскости  $xy$ .
4. Впервые обнаружен и доказан необычно сильный магнитодипольный вклад во вторую оптическую гармонику в centrosymmetric антиферромагнетиках  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{KNiF}_3$  методом ГВГ [120–123]. В данных соединениях генерация второй оптической гармоники запрещена по симметрии в электродипольном приближении. Существенное усиление разрешенного магнитодипольного вклада в ГВГ вызвано двухфотонным резонансом в спектральной области первого d-d электронного перехода  ${}^3\Gamma_2^+ \rightarrow {}^3\Gamma_5^+$  ( $\text{NiO}$ ,  $\text{KNiF}_3$ ) и  ${}^4\Gamma_4^+ \rightarrow {}^4\Gamma_5^+$  ( $\text{CoO}$ ) (по исследованиям в линейной оптике доказано, что это магнитодипольные переходы) и электродипольного электронного перехода на удвоенной

энергии. Генерация второй оптической гармоники наблюдалась в температурной области ниже температуры Нееля, где магнитодипольный вклад разрешен по симметрии.

5. Метод генерации второй оптической гармоники дает уникальную возможность проводить визуализацию с высоким контрастом  $180^\circ$  антиферромагнитных доменных состояний, неразличимых методами линейной оптики. Впервые были получены изображения антиферромагнитных доменных структур для антиферромагнетиков  $\text{RMnO}_3$  [100, 101],  $\text{NiO}$  [120, 122, 245].

## Глава 5

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИА- И  
ПАРАМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ, ОРБИТАЛЬНОЕ И  
СПИНОВОЕ КВАНТОВАНИЕ**

Более половины столетия оптические свойства объемных полупроводников и их гетероструктур являются предметом исследований физики твердого тела. Оптические исследования полупроводников обеспечивают фундаментальную информацию по электронной и спиновой структурам, которая служит основой для различных оптоэлектронных приложений. Большое разнообразие новых оптических явлений в полупроводниках было обнаружено в магнитных и электрических полях или при воздействии механических напряжений [227–230].

Генерация второй оптической гармоники является одним из современных направлений нелинейной оптики полупроводников. Однако, до недавнего времени, изучение ГВГ в полупроводниках ограничивалось в основном исследованиями на единичных длинах волн или в узком спектральном диапазоне. Примеры исследований в сравнительно широком спектральном диапазоне — весьма редки (см., например [231, 232]). Почти полностью отсутствуют работы по ГВГ, связанные с приложением внешнего магнитного поля. В работах [233, 234] изучалась полевая зависимость довольно слабого сигнала ГВГ от поверхности кремния на одной длине волны. Спектральные зависимости ГВГ в области края фундаментального поглощения, связанные со спиновым порядком, были предметом исследований в ферромагнитном полупроводнике  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$  [235] и парамагнитном полупроводнике  $(\text{Cd}, \text{Mn})\text{Te}$  [86]. В литературе имеются теоретические работы, связанные с исследованием кристаллографического вклада в ГВГ [236, 237], однако отсутствуют аналогичные работы, посвященные изучению влияния внешнего

магнитного поля на процесс ГВГ.

### 5.1. Индуцированная магнитным полем ГВГ в диамагнитных полупроводниках GaAs и CdTe: механизм орбитального квантования

Объемные полупроводники GaAs и CdTe принадлежат к тому классу соединений, которые интересны как в научном плане, так и являются важными для многочисленных технических применений. Недавние работы по ГВГ [232, 238, 239] показывают продолжающийся научный интерес в изучении нелинейных оптических свойств этих соединений. Эффективная ГВГ была продемонстрирована в GaAs при использовании квазифазового согласования волн [240].

Приложение внешнего магнитного поля к диамагнитным полупроводникам нарушает операцию обращения времени  $\mathcal{R}$  и приводит к возникновению нового нелинейного вклада. GaAs и CdTe обладают нецентросимметричной Т. Г.  $\bar{4}3m$ , поэтому основной ожидаемый вклад во внешнем магнитном поле  $\mathbf{H}^0$  в нелинейную поляризацию на удвоенной частоте  $\mathbf{P}^{2\omega}$  — это электродипольный вклад вида [72, 85]:

$$\mathbf{P}^{2\omega} \propto \chi^{eee} : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega + \chi^{eeem} : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega \mathbf{H}^0. \quad (5.1)$$

Микроскопически нелинейная восприимчивость  $\chi^{eee}$  определяется нецентросимметричной частью распределения электрических зарядов, а восприимчивость  $\chi^{eeem}$  должна быть связана как с зарядовым, так и спиновым распределением в среде.  $\chi^{eee}$  является полярным тензором третьего ранга, имеющим ненулевые компоненты типа  $xyz(6)$  [79]. Этот нелинейный вклад был подробно исследован в нескольких работах (см., например, работу [232] и ссылки в ней). Для наблюдения нелинейностей, связанных с тензором  $\chi^{eeem}$ , необходимо подавить кристаллографический вклад, связанный с тензором  $\chi^{eee}$ . Для этого были использованы образцы с ориентацией типа (001), т.

к. для этой ориентации при нормальном падении света кристаллографический вклад в ГВГ отсутствует. Индуцированный магнитным полем вклад в нелинейную поляризацию  $\chi^{eeem} \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega \mathbf{H}^0$  не зануляется в этом случае. Аксиальный тензор четвертого ранга  $\chi^{eeem}$  имеет ненулевые компоненты типа [79, 241]:

$$\begin{aligned} -\underline{\chi_{xyyx}} &= \chi_{xzzx} = \chi_{yxyx} = -\chi_{yzzy} = -\chi_{zxzx} = \chi_{zyzy}, \\ -\chi_{xyxy} &= \chi_{xzzz} = \underline{\chi_{yxyx}} = -\chi_{yzyz} = -\chi_{zxzx} = \chi_{zyzy}, \\ -\chi_{xxyy} &= \chi_{xxzz} = \underline{\chi_{yxyx}} = -\chi_{yyzz} = -\chi_{zzxx} = \chi_{zzyy}. \end{aligned} \quad (5.2)$$

В области прозрачности кристаллов  $\chi^{eee}$  является реальным тензором, а  $\chi^{eeem}$  — чисто мнимый.

**5.1.1. Экспериментальные результаты по ГВГ в диамагнитных полупроводниках GaAs и CdTe** На рис. 5.1 показаны спектры интенсивности ГВГ в GaAs(001) при нормальном падении света для различных поляризаций света на основной и удвоенной частотах. Как и ожидалось, кристаллографический вклад отсутствует при нормальном падении для данной ориентации кристалла при нулевой величине магнитного поля (см. также рис. 5.3). В магнитном поле появляются сигналы ГВГ, представляющие собой серию узких линий в спектральном диапазоне 1.52-1.77 eV для всех выбранных геометрий эксперимента. Как следует из симметричного рассмотрения [79], лишь компоненты нелинейной восприимчивости  $\chi_{xyyx}$  являются существенными в геометрии  $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{y}$  (см. рис. 5.1a). В электродипольном приближении нелинейная компонента типа  $\chi_{yuyx}$  не может иметь место для  $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{y}$ . Весьма неожиданным результатом является то, что в этой геометрии обнаружен сильный сигнал ГВГ, который примерно в 50 больше, чем допустимый электродипольный вклад в ГВГ, связанный с нелинейной компонентой  $\chi_{xyyx}$  (см. рис. 5.1b). Слабый сигнал был также обнаружен для

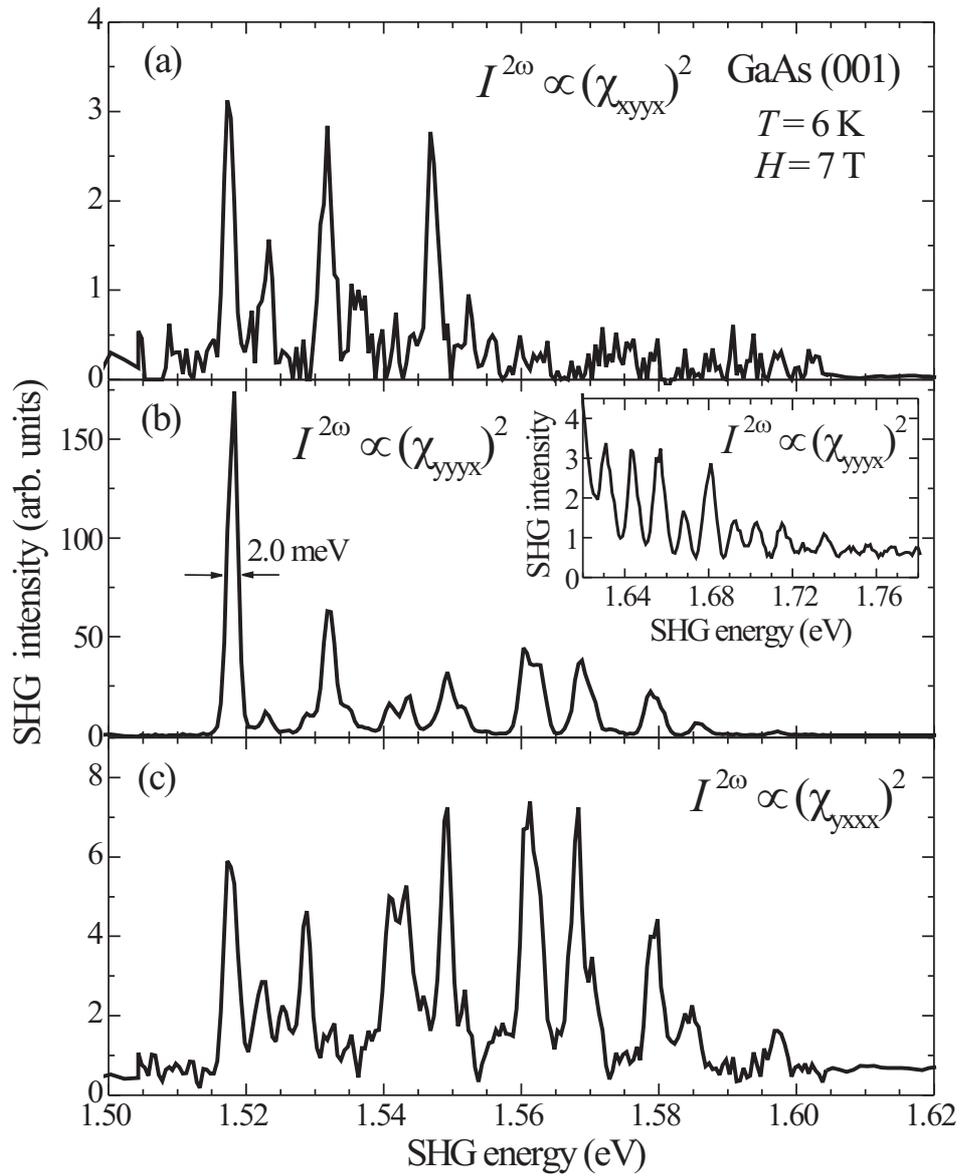


Рисунок 5.1. Спектры интенсивности ГВГ в GaAs(001) (образец (ii)-типа), измеренные для  $\mathbf{k}^\omega \parallel \mathbf{z}$ ,  $\mathbf{H}^0 \parallel \mathbf{x}$  в различных геометриях: (a)  $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{y}$ , (b)  $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{y}$  и (c)  $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega \parallel \mathbf{x}$  [87]

электродипольно-запрещенной компоненты  $\chi_{yxxx}$  в геометрии  $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^{\omega} \parallel \mathbf{x}$  (см. рис. 5.1с).

Рисунок 5.2 показывает спектры ГВГ для CdTe(001) при различных значениях магнитного поля. Индуцированные магнитным полем сигналы ГВГ обнаружены в спектральном диапазоне 1.59-1.66 eV как серия узких линий. В основных чертах наблюдаемая ГВГ в CdTe соответствует ГВГ в GaAs.

Далее рассматриваются свойства наиболее сильных сигналов ГВГ, связанных с нелинейной восприимчивостью  $\chi_{yyyy}$ . Изменение спектров ГВГ в магнитном поле показано на рис. 5.3а. С увеличением величины поля узкие линии смещаются от примерно 1.52 eV к более высоким энергиям, при этом интенсивность ГВГ увеличивается. Увеличение интенсивности пропорционально  $H^2$ . Поскольку интенсивность ГВГ является квадратично функцией нелинейной поляризации  $I^{2\omega} \propto |\mathbf{P}^{2\omega}|^2$ , то нелинейная поляризация  $\mathbf{P}^{2\omega}$  должна быть линейной функцией приложенного внешнего магнитного поля  $H$ . Экстраполяция энергий фотонов для пиковых значений интенсивности ГВГ к нулевой величине магнитного поля дает 1.516 eV для самой нижней по энергии линии ГВГ, что соответствует энергии 1s-экситона в GaAs. Для остальных линий энергия 1.519 eV соответствует ширине запрещенной зоны в GaAs при  $T=6$  К.

Приложение внешнего магнитного поля к полупроводникам приводит к квантованию валентной зоны и зоны проводимости и формированию уровней Ландау [242]. Электронно-дырочное кулоновское взаимодействие модифицирует спектральную картину уровней Ландау, что приводит к большому числу магнитоэкситонных состояний [243]. Диамагнитное смещение для 1s-экситона, показанное штриховой линией на рис. 5.3b и 5.2 (литературные данные), хорошо соответствует наблюдаемым смещениям для наиболее сильной X-линии. Детальная классификация линий, показанных на рис. 5.2 и 5.3 достаточно сложна. Ограничимся рассмотрением электронных пере-

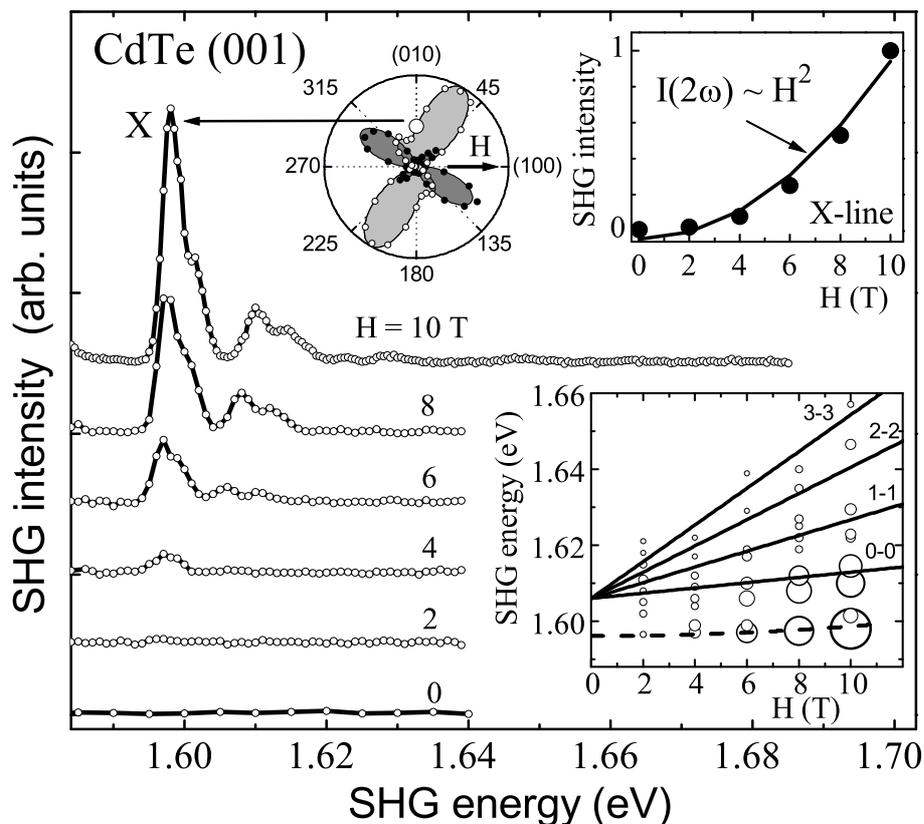


Рисунок 5.2. Спектры интенсивности ГВГ в CdTe(001) при различных величинах внешнего магнитного поля,  $T=4.5$  К. Верхняя вставка показывает интегральную интенсивность ГВГ и спектральную ширину наиболее сильной линии  $X$  как функция магнитного поля. Линией показана аппроксимация экспериментальных данных функцией  $I \propto H^2$ . Нижняя вставка — веерная диаграмма уровней Ландау: точки — экспериментальные данные, сплошные линии — энергии оптических переходов между уровнями Ландау, рассчитанные формуле (5.3) для  $N_e = N_h$  ( $E_g=1.596$  eV,  $m_e = 0.096m_0$  и  $m_{hh} = 0.674m_0$ ), штриховая линия — литературные данные для диамагнитного смещения экситона  $1s$ . График в полярных координатах показывает вращательную анизотропию ГВГ, измеренную в геометрии  $\mathbf{E}(2\omega) \parallel \mathbf{E}(\omega)$  (светлые точки) и  $\mathbf{E}(2\omega) \perp \mathbf{E}(\omega)$  (темные точки) [89]

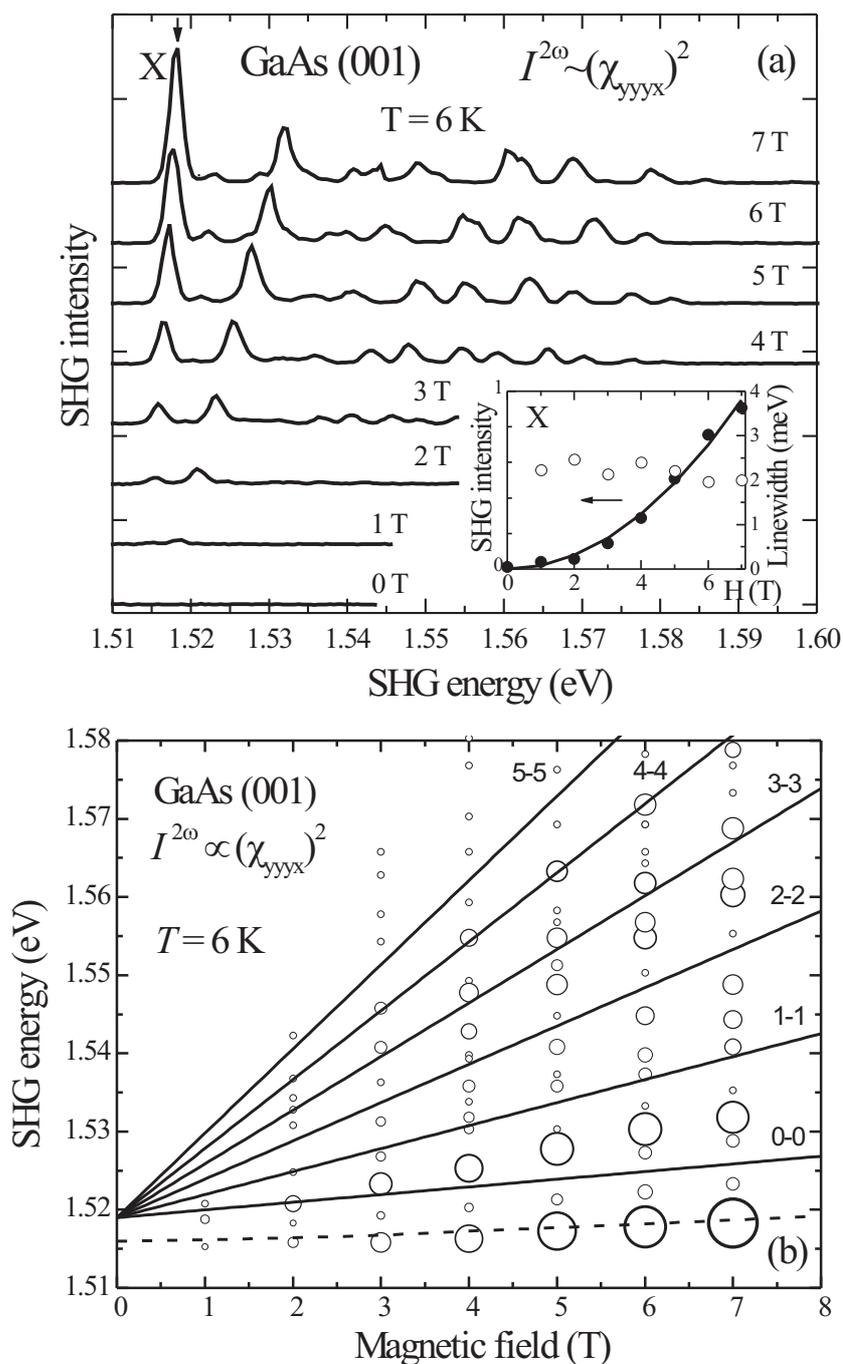


Рисунок 5.3. (а) Спектры интенсивности ГВГ в GaAs(001) при различных величинах внешнего магнитного поля. Вставка показывает интегральную интенсивность ГВГ и спектральную ширину наиболее сильной линии X как функция магнитного поля. (б) Веревная диаграмма уровней Ландау: точки — экспериментальные данные, сплошные линии — энергии оптических переходов между уровнями Ландау, рассчитанные формуле (5.3) для  $N_e = N_h$  ( $E_g = 1.519$  eV,  $m_e = 0.067m_e$  и  $m_{hh} = 0.51m_e$ ), штриховая линия — литературные данные для диамагнитного смещения экситона  $1s$  в GaAs [87]

ходов между уровнями Ландау, разрешенных для однофотонных переходов. В верных диаграммах, показанных на рис. 5.2 и 5.3, сплошные линии – энергии оптических переходов между уровнями Ландау были рассчитаны на основе следующего выражения:

$$E = E_g + \frac{e\hbar}{c} \left[ \frac{1/2 + N_e}{m_e} + \frac{1/2 + N_h}{m_h} \right] H, \quad (5.3)$$

где  $E_g$  – энергия запрещенной зоны,  $m_e$  и  $m_{hh}$  – эффективные массы для электронов и тяжелых дырок,  $N_e = N_h = 0, 1, 2, \dots$  – квантовые числа, соответствующие номерам уровней Ландау. Следует отметить, что зеемановское расщепление не превышает 1 meV для GaAs (поле  $H < 7$  Т) и 0.1 meV для CdTe (поле  $H < 10$  Т), поэтому для диамагнитных полупроводников нет необходимости его учитывать.

**Вращательная анизотропия ГВГ** Измерение анизотропии интенсивности ГВГ может дать дополнительную информацию, которая необходима для понимания нелинейных оптических процессов в полупроводниках. Анизотропия ГВГ была измерена в геометриях  $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega$  и  $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega$  (см. рис. 5.4 для GaAs и рис. 5.2 для CdTe). Вращательные анизотропии интенсивности ГВГ имеют достаточно сложный рисунок. Важно отметить, ни одна из зависимостей, приведенных на этих рисунках, не может быть описана при допущении существования лишь электродипольных вкладов в ГВГ на основе формулы 5.1 (см. рис. 5.4h).

**5.1.2. Обсуждение результатов по ГВГ в GaAs и CdTe** Наличие сигнала ГВГ, связанного с нелинейной восприимчивостью  $\chi_{yyyy}$ , которая запрещена в электродипольном приближении, можно объяснить при учете других возможных механизмов. В общем случае, индуцированная магнитным полем генерация второй оптической гармоники может быть связана с

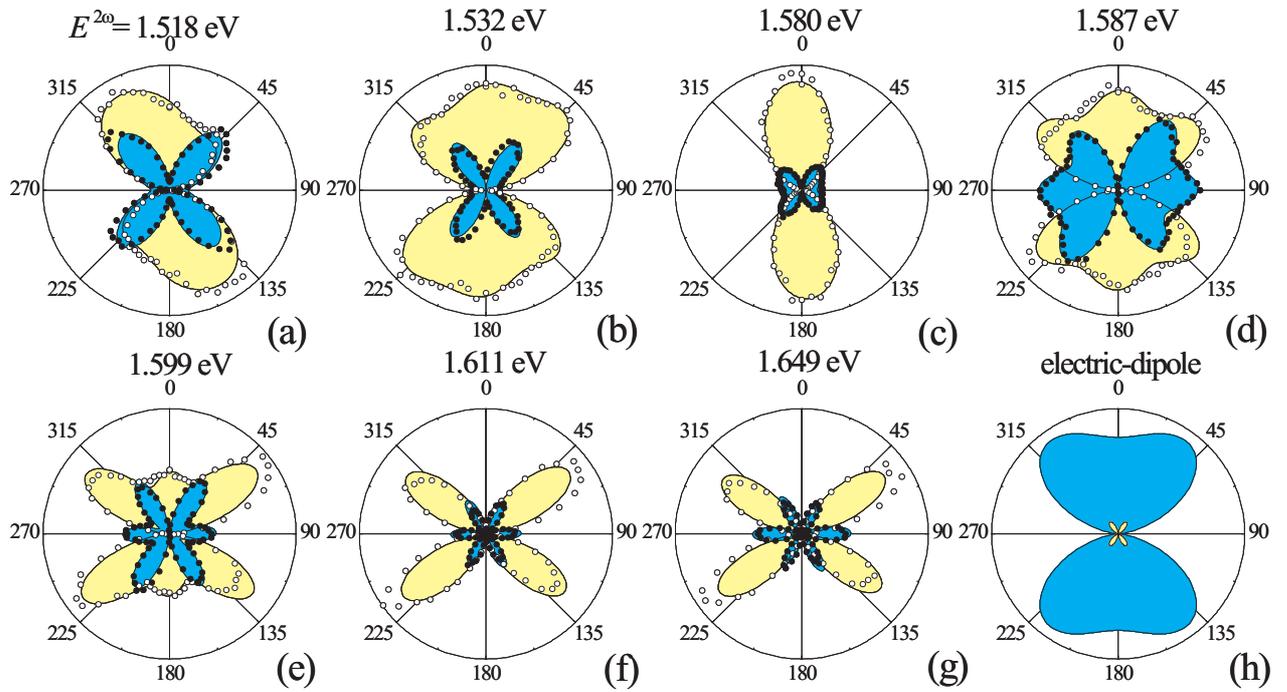


Рисунок 5.4. Вращательные анизотропии интенсивности ГВГ для GaAs, измеренные в геометриях  $\mathbf{E}^{2\omega} \parallel \mathbf{E}^\omega$  (желтый цвет) и  $\mathbf{E}^{2\omega} \perp \mathbf{E}^\omega$  (голубой цвет),  $T=6 \text{ K}$  и  $H=7 \text{ T}$ . Экспериментальные данные даны точками, линии — аппроксимация на основе формул (5.7) и (5.8) [87]

нелинейностями следующих типов:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{P}^{2\omega} \\ \mathbf{M}^{2\omega} \\ \mathbf{Q}^{2\omega} \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} \chi^{eeem} & \chi^{eemm} & \chi^{emmm} \\ \chi^{meem} & \chi^{memm} & \chi^{mmmm} \\ \chi^{qeem} & \chi^{qemm} & \chi^{qmmm} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega \mathbf{H}^0 \\ \mathbf{E}^\omega \mathbf{H}^\omega \mathbf{H}^0 \\ \mathbf{H}^\omega \mathbf{H}^\omega \mathbf{H}^0 \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

где  $\mathbf{M}^{2\omega}$  и  $\mathbf{Q}^{2\omega}$  обозначают намагниченность и электрический квадрупольный момент на удвоенной частоте. Все нелинейные восприимчивости в (5.4) разрешены для точечной группы  $\bar{4}3m$ . Можно уверенно утверждать, что восприимчивости  $\chi^{emmm}$ ,  $\chi^{memm}$ ,  $\chi^{mmmm}$  и  $\chi^{qmmm}$ , которые связывают три или четыре магнитные величины, являются достаточно малыми. Кроме того, вклад типа  $\chi^{qemm}$  является тоже очень малым. Вклады, связанные с магнитодипольными восприимчивостями  $\chi^{eemm}$  и  $\chi^{meem}$  и квадрупольной восприимчивостью  $\chi^{qeem}$ , могут быть переписаны в виде выражения, учитывающего нелинейную магнитооптическую пространственную дисперсию:

$$\mathbf{P}^{2\omega} \propto \chi^{eeekm} : \mathbf{E}^\omega \mathbf{E}^\omega \mathbf{k}^\omega \mathbf{H}^0, \quad (5.5)$$

где  $\chi^{eeekm}$  является аксиальным тензором пятого ранга. Ниже даны компоненты тензора  $\chi^{eeekm}$ , которые существенны в геометрии Фогта при  $\mathbf{k} \parallel \mathbf{z}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$ :

$$\chi_{yxxxz}, \chi_{yuyzx}, \chi_{xyyxz} = \chi_{xyxzx}. \quad (5.6)$$

Используя формулы (5.1) и (5.5), можно рассчитать вращательные анизотропии для интенсивности ГВГ. Для  $\mathbf{E}(2\omega) \parallel \mathbf{E}(\omega)$  интенсивность ГВГ записывается следующим образом:

$$\begin{aligned} I(2\omega)_{\parallel} \propto & | - (\chi_{xyyx} + 2\chi_{yxyx})(\sin \varphi + \sin 3\varphi) \\ & + (\chi_{yxxxz} + 2\chi_{xyxzx})(\cos \varphi - \cos 3\varphi) \\ & + \chi_{yuyzx}(3 \cos \varphi + \cos 3\varphi) |^2, \end{aligned} \quad (5.7)$$

для  $\mathbf{E}(2\omega) \perp \mathbf{E}(\omega)$ :

$$\begin{aligned}
 I(2\omega)_{\perp} \propto & |\chi_{xyyx}(3 \cos \varphi + \cos 3\varphi) \\
 & + \chi_{yxyx}(-2 \cos \varphi + 2 \cos 3\varphi) \\
 & + \chi_{yxzx}(3 \sin \varphi - \sin 3\varphi) \\
 & - \chi_{xyzx}(2 \sin \varphi + 2 \sin 3\varphi) \\
 & + \chi_{yyzx}(\sin \varphi + \sin 3\varphi)|^2.
 \end{aligned} \tag{5.8}$$

Данные выражения получены для света, распространяющегося вдоль оси [001].

Экспериментальные данные по анизотропии ГВГ были аппроксимированы с помощью формул (5.7) и (5.8), учитывая комплексность нелинейных оптических восприимчивостей. Результат аппроксимации показан сплошными линиями на полярных рис. 5.2 и 5.4. Получено хорошее соответствие между экспериментом и расчетом для всех экспериментальных данных по анизотропии ГВГ. Это однозначно доказывает, что в наблюдаемая индуцированная магнитным полем ГВГ связана как с электродипольными вкладами, так и вкладами, обусловленными нелинейной магнитооптической пространственной дисперсией. Т.о., квантование полупроводниковых зон, вызванное магнитным полем, и формирование уровней Ландау с высокой плотностью состояний приводит к сильному резонансному усилению вкладов более высокого порядка и появлению наблюдаемой структуры спектров генерации второй оптической гармоники.

## 5.2. Индуцированная магнитным полем ГВГ в парамагнитном полупроводнике (Cd,Mn)Te: механизм спинового квантования

### 5.2.1. Экспериментальные результаты по ГВГ в парамагнитном полупроводнике (Cd,Mn)Te

На рис. 5.5 показаны спектры интенсив-

ности ГВГ в парамагнитном полупроводнике  $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$  в области края запрещенной зоны  $E_g = 1.869 \text{ eV}$  при различных значениях магнитного поля ( $T=4.5 \text{ K}$ ). Эти спектры радикально отличаются от спектров ГВГ в недопированном  $\text{CdTe}$ . Насчитывается восемь линий в спектрах ГВГ  $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$ , линии смещаются и растет их интенсивность при увеличении магнитного поля. Расщепление по энергии  $\Delta E_{GZ}$  между самыми сильными линиями 1 и 8 составляет  $120 \text{ meV}$  при  $H=10 \text{ T}$ , это значение является типичным для гигантского зеемановского расщепления экситонных состояний, связанных с тяжелыми дырками в  $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$  [244]. Важно отметить, что в отличие от диамагнитных полупроводников  $\text{GaAs}$  и  $\text{CdTe}$ , индуцированная магнитным полем ГВГ появляется в  $(\text{Cd},\text{Mn})\text{Te}$  в области энергий спин-расщепленных оптических переходов.

Интегральная интенсивность ГВГ, рассчитанная для наиболее сильной линии 1 дана как функция магнитного поля на вставке рис. 5.5. Эта зависимость хорошо описывается модифицированной функцией Бриллюэна (5.11). Т. е., интенсивность ГВГ в  $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$  пропорциональна спиновому расщеплению.

Экспериментальные значения пиковых положений восьми линий ГВГ в магнитном поле даны на рис. 5.6 точками, а линиями — рассчитанные значения по формулам (5.9) и (5.11) для оптических переходов для спин-расщепленной валентной зоны и зоны проводимости в  $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$ . Получено хорошее согласие между экспериментом и расчетом, что подтверждает определение оптических переходов, данное в соответствии со схемой в правой части рис. 5.6. Отметим, что переходы 2 и 7, обозначенные пунктирными линиями, требуют изменения углового момента на  $\pm 2$  и, следовательно, запрещены в однофотонных электронных переходах. Тем не менее эти переходы становятся разрешенными в процессе ГВГ, поскольку два фотона участвуют в возбуждении.

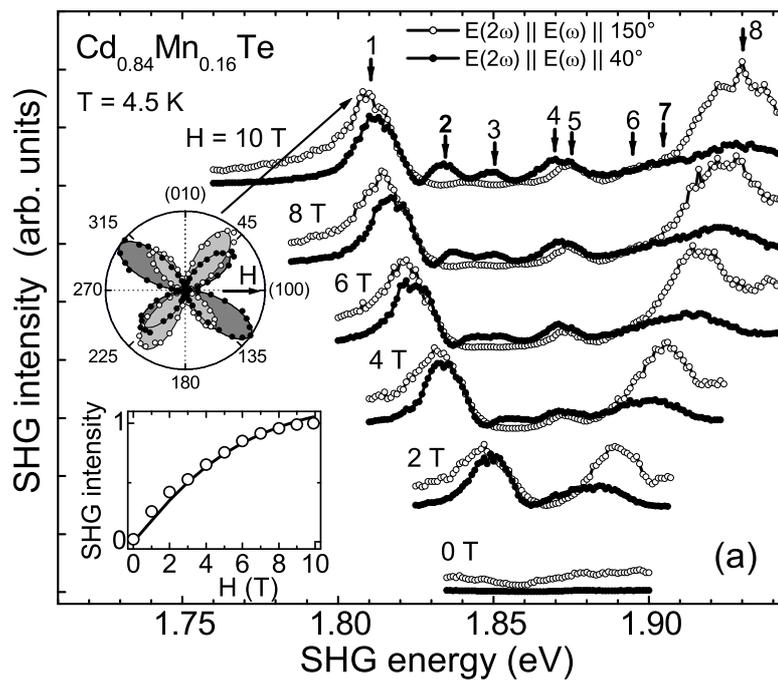


Рисунок 5.5. Спектры ГВГ в  $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$  в магнитном поле для геометрий  $\mathbf{k}(\omega) \parallel \mathbf{z}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{x}$  для двух поляризационных комбинаций. Интегральная интенсивность ГВГ в зависимости от магнитного поля дана на вставке, линиями дана аппроксимация функцией Бриллюэна (5.11). Вращательные анизотропии ГВГ были измерены в геометриях  $\mathbf{E}(2\omega) \parallel \mathbf{E}(\omega)$  (светлые точки) и  $\mathbf{E}(2\omega) \perp \mathbf{E}(\omega)$  (темные точки) [89]

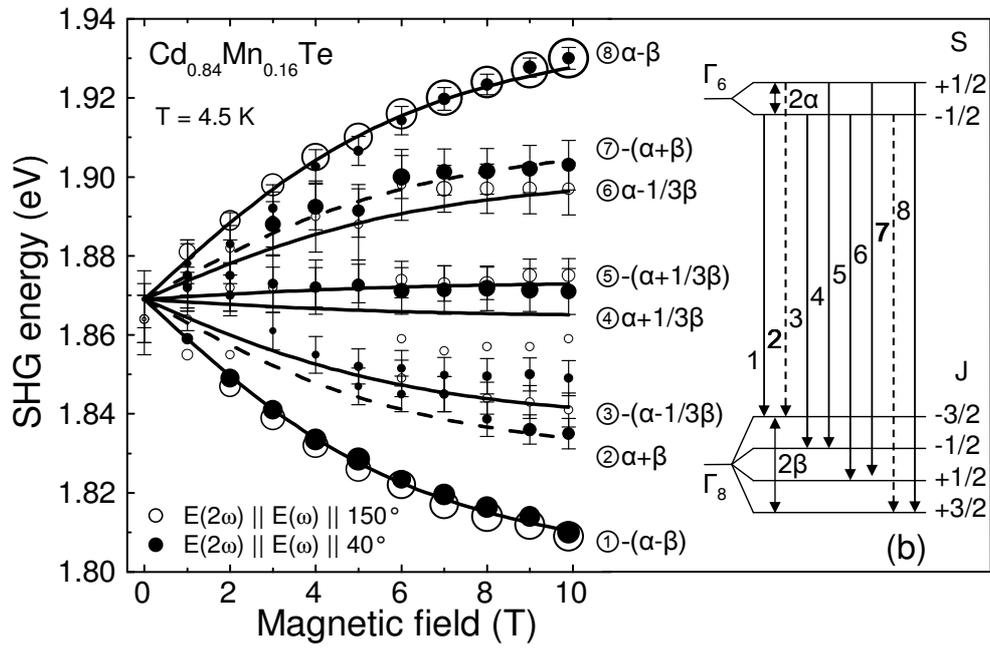


Рисунок 5.6. Пиковые положения линий ГВГ в зависимости от магнитного поля. Точки — экспериментальные данные, размер точки дан в зависимости от интенсивности сигнала ГВГ, линии — энергии оптических переходов, рассчитанные по формулам (5.9) и (5.11) ( $S_0=0.8$  и  $T_0=6.5 \text{ K}$ ). Справа — схема оптических переходов [89]

**5.2.2. Обсуждение результатов по ГВГ в (Cd,Mn)Te** Процесс ГВГ в области края запрещенной зоны полупроводника включает электронные состояния на потолке валентной зоны и на дне зоны проводимости. Внешнее магнитное поле приводит как орбитальному квантованию с образованием уровней Ландау, так и спиновому квантованию вследствие эффекта Зеемана. Для упрощения задачи не будем рассматривать кулоновское взаимодействие между электронами и дырками. Энергетический спектр полупроводника в области края запрещенной зоны может быть описан с помощью следующего выражения:

$$E = E_g + E_{LL}(N) + E_Z(S, J) + E_{GZ}(S, J), \quad (5.9)$$

где  $E_g$  – энергия запрещенной зоны,  $E_{LL}$  – энергия, связанная с формированием уровней Ландау.  $E_Z(S, J) : E_Z(S, J) = (Sg_e + Jg_h)\mu_B H$ , (5.10) где  $S = \pm\frac{1}{2}$  – проекции спина электронов,  $J = \pm\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2}$  – проекции полного момента дырок на направление поля,  $g_{e(h)}$  – g-факторы электронов (дырок),  $\mu_B$  – магнетон Бора. Последний член в 5.9 описывает эффект гигантского зеемановского расщепления в парамагнитных полупроводниках [244]:

$$E_{GZ}(S, J) = xS_0N_0\left(\frac{\beta}{3}J - \alpha S\right)B_{\frac{5}{2}}\left[\frac{5\mu_B g_{Mn}H}{2k_B(T_{Mn} + T_0)}\right], \quad (5.11)$$

где  $g_{Mn} = 2$ ,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T_{Mn}$  – температура Mn-спиновой системы (в эксперименте  $T_{Mn} = T$ ),  $S_0$  и  $T_0$  – коэффициенты антиферромагнитного взаимодействия Mn-Mn,  $B_{\frac{5}{2}}$  – модифицированная функция Бриллюэна,  $N_0\alpha = 220$  meV и  $N_0\beta = -880$  meV – обменные интегралы для состояний зоны проводимости и валентной зоны, взаимодействующих с локализованными магнитными моментами ионов  $Mn^{2+}$  [244].

Эффекты спинового и орбитального квантования имеют различные зависимости от внешнего магнитного поля.  $E_{LL}$  и  $E_Z$  линейно увеличиваются с нарастанием магнитного поля, а  $E_{GZ}$  – насыщается с увеличением поля. В

широкозонных диамагнитных полупроводниках  $E_Z$  на два порядка меньше, чем  $E_{LL}$ . Например, в CdTe при  $H = 10$  Т экситонное зеемановское расщепление не превышает 0.1 meV, а циклотронная энергия  $\sim 10$  meV. Наоборот, в парамагнитных полупроводниках  $E_{GZ}$  имеет величину до 100 meV и может быть соизмеримой или намного большей, чем циклотронная энергия  $E_{LL}$ . Поэтому в (Cd,Mn)Te может реализовываться ситуация, когда либо орбитальное, или спиновое квантование доминирует. В  $\text{Cd}_{0.84}\text{Mn}_{0.16}\text{Te}$  имеет место высокая концентрация ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , поэтому полевая зависимость интенсивности ГВГ хорошо описывается модифицированной функцией Бриллюэна (5.11), т. е. пропорциональна спиновому расщеплению, что однозначно говорит в пользу механизма спинового квантования в этом составе.

На рис. 5.7 показаны зависимости интенсивности ГВГ от энергии  $\Delta E_{GZ}$ , величина которой может варьироваться магнитным полем или за счет изменения температуры. Один набор экспериментальных данных соответствует ситуации, когда при постоянной температуре  $T = 4.5$  К магнитное поле менялось в диапазоне 0 – 10 Т (светлые точки), другой набор соответствует ситуации, когда при постоянном магнитном поле  $H = 7$  Т изменялась температура в диапазоне 4.5-300 К (темные точки). Обе зависимости достаточно хорошо аппроксимируются линейной функцией. Т. о., зависимость  $I(2\omega) \propto \Delta E_{GZ}$  дополнительно свидетельствует в пользу механизма спинового квантования в индуцированной магнитным полем генерации второй оптической гармоники в парамагнитном (Cd,Mn)Te.

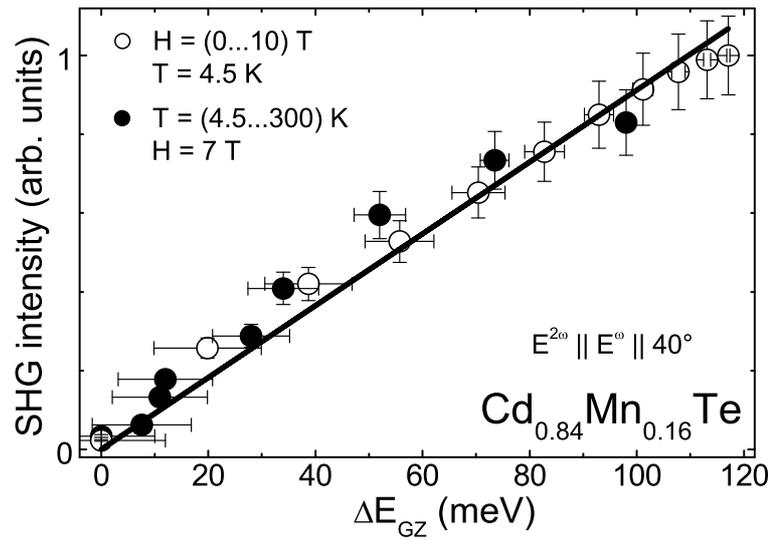


Рисунок 5.7. Интегральная интенсивность ГВГ как функция гигантского зеемановского расщепления  $\Delta E_{GZ}$ , которое может варьироваться либо изменением магнитного поля при фиксированной температуре (светлые точки), или изменением температуры при фиксированном магнитном поле (темные точки). Линия — аппроксимация экспериментальных данных линейной функцией [89]

### 5.3. Выводы по Главе 5

1. Индуцированная внешним магнитным полем генерация второй оптической гармоники была впервые обнаружена в нецентросимметричных объемных диамагнитных полупроводниках GaAs и CdTe [87–89, 246]. Показано, что механизм орбитального квантования с возникновением уровней Ландау является ответственным за наблюдаемые нелинейные оптические явления. Индуцированная нелинейная поляризация является линейной функцией магнитного поля. Модельные расчеты, учитывающие как электродипольный вклад, так и вклад, связанный с нелинейной магнитооптической пространственной дисперсией, хорошо описывают наблюдаемые вращательные анизотропии интенсивности ГВГ. Это показывает принципиальное значение нелинейной магнитооптической пространственной дисперсии в процессе ГВГ в полупроводниках.
2. Индуцированная внешним магнитным полем генерация второй оптической гармоники была исследована в нецентросимметричных парамагнитных полупроводниках  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с различной концентрацией ионов  $\text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0.03 - 0.28$ ) [86, 89]. Показано, что механизм спинового квантования является преобладающим вследствие гигантского эффекта Зеемана. Исследование ГВГ проведено в широком температурном диапазоне 4.5–300 К в интервале магнитных полей 0–10 Т. По полевой зависимости интенсивности ГВГ возможна четкая идентификация механизмов спинового или орбитального квантования для полупроводников. Существенным моментом является то, что генерация второй оптической гармоники позволяет зондировать электронные переходы, которые являются невозбуждаемыми в случае линейной оптики. Т. о., использование ГВГ открывает новые возможности

для нелинейной оптической спектроскопии полупроводников, которая позволяет получать дополнительную или принципиально новую информацию по сравнению с линейными оптическими методами.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен цикл исследований новых нелинейных магнитооптических явлений как в средах без центра инверсии, так и в centrosymmetric materials. В электродипольном приближении два типа нелинейной поляризации – кристаллографический и магнитный – могут сосуществовать в centrosymmetric crystals. Благодаря интерференции этих двух вкладов могут наблюдаться новые типы оптических нелинейностей.

Принципиальным моментом было обнаружение *объемного магнитоиндуцированного вклада* в генерацию второй оптической гармоники. ГВГ была исследована в эпитаксиальных пленках ферритов-гранатов с различной кристаллографической ориентацией в продольной и поперечной геометриях. Сделано подробное феноменологическое описание наблюдаемых явлений.

Такие важные характеристики метода ГВГ, как высокая симметричная чувствительность (имеется сильная поляризационная зависимость ГВГ даже для кубических кристаллов) и селективность для различных электронных состояний (в зависимости от правил отбора), позволили провести изучение электронной структуры и магнитной симметрии в гексагональных редкоземельных манганитах  $RMnO_3$  ( $R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb$  и  $Lu$ ). Эти модельные соединения относятся к классу мультиферроиков, в которых наблюдается сосуществование сегнетоэлектрического и антиферромагнитного упорядочения. Поэтому данная система представляет большой интерес как для фундаментальной физики, так и для возможных практических приложений. Методом ГВГ в системе  $RMnO_3$  впервые была изучена *нелинейная поляризация нового типа*, являющаяся билинейной функцией сегнетоэлектрического и антиферромагнитного параметров порядка.

Метод ГВГ дает уникальную возможность по определению слож-

ных неколлинеарных магнитных структур. В редкоземельных манганитах  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$  и  $\text{Lu}$ ) было проведено подробное исследование характера антиферромагнитного упорядочения ионов трехвалентного марганца и определены *магнитные пространственные группы* во всех изученных манганитах. В нескольких манганитах  $\text{RMnO}_3$  ниже температуры Нееля наблюдался спонтанный реориентационный фазовый переход. Были впервые определены *температурно-магнитные фазовые диаграммы* для различных манганитов системы  $\text{RMnO}_3$ .

Очень важным достоинством метода генерации второй оптической гармоники является уникальная возможность визуализации *180-градусных антиферромагнитных доменных состояний*, неразличимых методами линейной оптики. Впервые были получены изображения антиферромагнитных доменных структур для антиферромагнетиков  $\text{RMnO}_3$  ( $R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}$ ) и  $\text{NiO}$ .

Был впервые обнаружен сильный *магнитодипольный вклад* во вторую оптическую гармонику в centrosимметричных модельных диэлектриках-антиферромагнетиках  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{KNiF}_3$ . В данных соединениях ГВГ запрещенная в электродипольном приближении. Существенное усиление магнитодипольного вклада в ГВГ вызвано монофотонным резонансом в спектральной области первого  $d-d$  электронного перехода  ${}^3\Gamma_2^+ \rightarrow {}^3\Gamma_5^+$  ( $\text{NiO}$ ,  $\text{KNiF}_3$ ) и  ${}^4\Gamma_4^+ \rightarrow {}^4\Gamma_5^+$  ( $\text{CoO}$ ). Генерация второй оптической гармоники наблюдалась в температурной области ниже температуры Нееля, где магнитодипольный вклад разрешен по симметрии.

Проведено исследование генерации второй оптической гармоники в неcentrosимметричном магнетике — гадолиниевом ферроборате  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$ . Спектральные особенности генерации второй оптической гармоники в области 1.2-3.0 eV объяснены изменением эффективности генерации второй оптической гармоники за счет изменения фазового

рассогласования. Совокупность полученных результатов позволяет сделать заключение, что в этом магнитном материале имеется возможность *достижения фазового синхронизма* для генерации второй гармоники.

Впервые обнаружен сильный *индуцированный внешним магнитным полем вклад во вторую гармонику* в диамагнитных полупроводниках GaAs. Сигнал ГВГ представляет собой серию узких линий в области энергий, соответствующих краю фундаментального поглощения. Получены температурные и полевые зависимости этого вклада. Показано, что индуцированная магнитным полем ГВГ связана не только с электродипольным вкладом в нелинейную поляризацию, но и в значительной мере вкладом, связанным с *нелинейной магнитооптической пространственной дисперсией*. Наличие такого вклада доказано по вращательной анизотропии сигналов ГВГ. Существенное увеличение сигнала ГВГ в магнитном поле в области края фундаментального поглощения связано с резонансным усилением на уровнях Ландау в валентной зоне и зоне проводимости. Проведен феноменологический анализ и модельные расчеты наблюдаемых явлений.

Проведено исследование индуцированной внешним магнитным полем ГВГ в нецентросимметричных парамагнитных полупроводниках  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  с различной концентрацией ионов  $\text{Mn}^{2+}$  ( $x = 0.03 - 0.28$ ). Показано, что механизм спинового квантования является преобладающим вследствие гигантского эффекта Зеемана. Исследование ГВГ проведено в широком температурном диапазоне 4.5-300 К в интервале магнитных полей 0-10 Т. По полевой зависимости интенсивности ГВГ возможна четкая идентификация механизмов спинового или орбитального квантования для полупроводников. Существенным моментом является то, что генерация второй оптической гармоники позволяет зондировать электронные переходы, которые являются невозбуждаемыми в случае линейной оптики. Т. о., в диа- и парамагнитных полупроводниках выяснена роль *спинового и ор-*

*битального квантования* для формирования оптических нелинейностей, отвечающих за процесс индуцированной магнитным полем ГВГ.

Методом ГВГ было проведено исследование поверхностных и интерфейсных свойств тонкопленочных гетероструктур ферромагнетик-полупроводник  $MnAs/Si$ , полученных методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Наблюдалось нечетное по намагниченности изменение интенсивности ГВГ, обусловленное интерференцией кристаллографического и магнитного вкладов в ГВГ. Проведено феноменологическое рассмотрение возможных вкладов во вторую гармонику и на основе экспериментальных азимутальных зависимостей ГВГ определены источники нелинейного оптического сигнала.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Franken P. A., Hill A. E., Peters, C. W., Weinreich G. Generation of optical harmonics // *Phys. Rev. Lett.* – 1961, Vol. 7. – P. 118-119.
2. Bass M., Franken P. A., Hill A. E., Peters C. W., Weinreich G. Optical mixing // *Phys. Rev. Lett.* – 1962, Vol. 8. – P. 18.
3. Bass M., Franken P. A., Ward J. F., Weinreich G. Optical rectification // *Phys. Rev. Lett.* – 1962, Vol. 9. – P. 446-448.
4. Ахманов С. А., Хохлов Р. В. Проблемы нелинейной оптики. – М.: ВИНТИ, 1964.
5. Бломберген Н. Нелинейная оптика. – М.: Мир, 1966.
6. Шуберт М., Вильгельми Б. Введение в нелинейную оптику. – М.: Мир, 1973, ч.1; 1979, ч.2.
7. Қлышко Д. Н. Фотоны и нелинейная оптика. – М.: Наука, 1980.
8. Ахманов С. А., Коротеев Н. И. Методы нелинейной оптики и спектроскопия рассеяния света. – М.: Наука, 1981.
9. Келих С. Молекулярная нелинейная оптика. – М.: Наука, 1981.
10. Ярив А., Юх П. Оптические волны в кристаллах. – М.: Мир, 1987.
11. Шен И. Р. Принципы нелинейной оптики. – М.: Наука, 1989.
12. Летохов В. С., Чеботаев В. П. Нелинейная лазерная спектроскопия сверхвысокого разрешения. – М.: Наука, 1990.
13. Boyd R. W. *Nonlinear Optics*. – London: Academic Press, 1992.
14. *Nonlinear Optics in Metals* / Ed. Bennemann K. H. – Oxford: Clarendon Press, 1998.
15. Shoji I., Kondo T., Ito R. Second-order nonlinear susceptibilities of various dielectric and semiconductor materials // *Optical and Quantum Electronics*. – 2002, Vol. 34. – P. 797-833.

16. Писарев Р. В. Магнитное упорядочение и оптические явления в кристаллах / Физика магнитных диэлектриков / Ред. Смоленский Г. А. – Ленинград: Наука, 1974. – С. 356-451.
17. Zvezdin A. K., Kotov V. A. Modern Magneto-optics and Magneto-optical Materials. – Bristol: IOP Publishing, 1997.
18. Reif J., Zink J. C., Schneider C. M., Kirschner J. Effects of surface magnetism on optical second harmonic generation // Phys. Rev. Lett. – 1991, Vol. 67. – P. 2878-2881.
19. Spierings G., Koutsos V., Wierenga H. A., Prins M. W. J., Abraham D. and Rasing Th. Interface magnetism studied by optical second harmonic generation // J. Magn. Mater. – 1993, Vol. 121. – P. 109-111.
20. Reif J., Rau C., Matthias E. Influence of magnetism on second harmonic generation // Phys. Rev. Lett. – 1993, Vol. 71. – P. 1931-1934.
21. Fiebig M., Fröhlich D., Krichevtsov B. B., Pisarev R. V. Second harmonic generation and magnetic-dipole–electric-dipole interference in antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // Phys. Rev. Lett. – 1994, Vol. 73. – P. 2127-2130.
22. Proceedings of The Topical Conference Nonlinear Optics at Interfaces (NOPTI'1998) // Appl. Phys. B – 1999, Vol. 68.
23. Hanamura E., Fiebig M., Tanabe Y. Nonlinear optics of antiferromagnetic compounds / Magneto-Optics / Ed. Sugano S., Kojima N. – Berlin: Springer, 2000.
24. Kirilyuk A. Nonlinear optics in application to magnetic surfaces and thin films // J. Phys. D – 2002, Vol. 35. – P. R189-R207.
25. Proceedings of The 3rd Topical Conference Nonlinear Optics at Interfaces (NOPTI'2001) // Appl. Phys. B – 2002, Vol. 74.
26. Nonlinear and Integrated Magneto-Optics (NIMO) (Special issue) // J. Opt. Soc. Am. B – 2005, Vol. 22.

27. Pershan P. S. Nonlinear optical properties of solids: energy considerations // Phys. Rev. – 1963, Vol. 130. – P. 919-929.
28. Franken P. A., Ward J. F. Optical Harmonics and Nonlinear Phenomena // Rev. Mod. Phys. – 1963. Vol. 35 – P. 23-39.
29. Adler E. Nonlinear optical frequency polarization in a dielectric // Phys. Rev. – 1964, Vol. 134. – P. A728-A733.
30. Kielich S. // Acta Phys. Polonica – 1966, Vol. 29. – P. 875.
31. Kielich S., Zawodny R. DC magnetic field-induced second harmonic generation of laser beam // Opt. Commun. – 1971, Vol. 4. – P. 132-134.
32. Kielich S., Zawodny R., Optical nonlinear phenomena in magnetized crystals and isotropic bodies // Acta Phys. Polonica A – 1973, Vol. 43. – P. 579-603.
33. Kielich S., Zawodny R. On new nonlinear magneto-optical phenomena in crystals and liquids // Optica Acta – 1973, Vol. 20. – P. 867-877.
34. Lajzerowicz J., Vallade M. Génération du second harmonique dans les substances magnétiques ordonnées // C. R. Acad. Sc. Paris, Série B – 1967, Vol. 264. – P. 1819-1821.
35. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982, 621 С.
36. Дзялошинский И. Е. К вопросу о магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // ЖЭТФ – 1959, Т. 37. – С. 881-882.
37. Астров Д. Н. О магнитоэлектрическом эффекте в антиферромагнетиках // ЖЭТФ – 1960, Т. 38. – С. 984-985.
38. 5. Ахмедиев Н. Н., Борисов С. Б., Звездин А. К., Любчанский И. Л., Мелихов Ю. В. Нелинейная оптическая восприимчивость магнитоупорядоченных кристаллов // ФТТ – 1985, Т. 27. – С. 1075-1078.

39. Борисов С. Б., Любчанский И. Л. Микроскопическая теория нелинейной оптической восприимчивости магнетиков // *Опт. Спектр.* – 1986, Т. 61. – С. 1274-1278.
40. Борисов С. Б., Дадоевкова Н. Н., Любчанский И. Л., Соболев В. Л. Генерация второй гармоники в магнитоэлектрике  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // *ФТТ* – 1990, Т. 32. – С. 3668-3671.
41. Гиргель С. С., Демидова Т. В. Преобразование частоты электромагнитных волн в кристаллах с центросимметричной парамагнитной фазой // *Опт. Спектр.* – 1987, Т. 62. – С. 101-103.
42. Pan R.-P. and Shen Y. R. Optical second harmonic generation as a probe for surface magnetization // *Chin. J. Phys. (Taipei)* – 1987, Vol. 25. – P. 175-177.
43. Pan R.-P., Wei H. D., and Shen Y. R. Optical second harmonic generation from magnetized surfaces // *Phys. Rev. B* – 1989, Vol. 39. – P. 1229-1234.
44. Hübner W. and Bennemann K. H. Nonlinear magneto-optical Kerr effect on a nickel surface // *Phys. Rev. B* – 1989, Vol. 40. – P. 5973-5979.
45. Kocinski J. The nonlinear optical susceptibility tensor  $j_{ijk}$  in a diperiodic magnetic layer // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1992, Vol. 104–107. – P. 1787-1788.
46. Zawodny R. Nonlinear magneto-optics of magnetically ordered crystals // *Adv. Chem. Phys.* – 1993, Vol. 85. – P. 307-374.
47. Zvesdin A. K. Non-linear surface Kerr effect and SHG in magnets // *Physica A* – 1997, Vol. 241. – P. 444-449.
48. Звездин А. К., Курбаков Н. Ф. Нелинейный магнитооптический эффект Керра // *ЖЭТФ* – 1999, Т. 116. – С. 141-149.

49. Белотелов В. И., Пятаков А. П., Еремин С. А., Мусаев Г. Г., Звездин А. К. Новый нелинейный интенсивностный эффект Керра в полярной геометрии // ФТТ – 2000, Т. 42. – С. 1826-1832.
50. Белотелов В. И., Пятаков А. П., Мусаев Г. Г., Еремин С. А., Звездин А. К. Нелинейный интенсивностный магнитооптический эффект Керра в планарной геометрии // Опт. Спектр. – 2001, Т. 91. – С. 626-633.
51. Агальцов А. М., Горелик В. С., Звездин А. К., Мурашов В. А., Раков Д. Н. Температурная зависимость генерации второй гармоники в сегнетоэлектрике-магнетике феррите висмута // Тр. ФИАН – 1989, Т. 5. – С. 37-39.
52. Murashov V. A., Rakov D. N., Ionov V. M., Dubenko I. S., Titov Y. V., and Gorelik V. S. Magnetoelectric (Bi, Ln)FeO<sub>3</sub> compounds: crystal growth, structure and properties // Ferroelectrics – 1994, Vol. 162. – P. 11-21.
53. Pisarev R. V. Crystal optics of magnetoelectrics // Ferroelectrics – 1994, Vol. 162. – P. 191-209.
54. Акципетров О. А., Брагинский О. В., Есиков Д. А., Нелинейная оптика гиротропных сред: генерация второй гармоники в редкоземельных ферритах-гранатах // Квантовая электроника – 1990, Т. 17. – С. 320-324.
55. Proceedings of the Topical Conference: Nonlinear Optics at Interfaces (NOPTI 1998) / Eds. Matthias E. and Tröger F. // Appl. Phys. B – 1999, Vol. 68.
56. Proceedings of the Topical Conference: Nonlinear Optics at Interfaces (NOPTI 2001) / Ed. Tröger F. // Appl. Phys. B – 2002, Vol. 74.
57. Rasing Th. Nonlinear magneto-optics // J. Magn. Magn. Mater. – 1997, Vol. 175, 35-50.

58. Aktsipetrov O. A. Nonlinear magneto-optics in magnetic nanoparticles // *Colloids Surf. A* – 2002, Vol. 202. – P. 165-173.
59. Murzina T. V., Kapra R. V., Dolgova T. V., Fedyanin A. A., Aktsipetrov O. A., Nishimura K., Uchida H., and Inoue M. Magnetization-induced second-harmonic generation in magnetophotonic crystals // *Phys. Rev. B* – 2004, Vol. 70. – P. 012407-1-4.
60. Wierenga H. A., de Jong W., Prins M. W. J., Rasing Th., Vollmer R., Kirilyuk A., Schwabe H., and Kirshner J. Interface magnetism and possible quantum well oscillations in ultrathin Co/Cu films observed by magnetization induced second harmonic generation // *Phys. Rev. Lett.* – 1995, Vol. 74. – P. 1462-1465.
61. Rasing Th. Nonlinear magneto-optics // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1997, Vol. 175. – P. 35-50.
62. Kirilyuk A., Kirilyuk V., Rasing Th., Pavlov V. V., and Pisarev R. V. Domain and domain wall images by second harmonic generation // *J. Magn. Soc. Jpn.* – 1996, Vol. 20(S1). – P. 361-364.
63. Kirilyuk A., Kirilyuk V., and Rasing Th. A combined nonlinear and linear magneto-optical microscopy // *Appl. Phys. Lett.* – 1997, Vol. 70. – P. 2306-2308.
64. Smolyaninov I. I., Zayats A. V., and Davis C. C. Near-field second-harmonic imaging of ferromagnetic and ferroelectric materials // *Opt. Lett.* – 1997, Vol. 22. – P. 1592-1594.
65. Wegner D., Conrad U., Gütde J., Meyer G., Crecelius T., and Bauer A. In-plane magnetization of garnet films imaged by proximal probe nonlinear magneto-optical microscopy // *J. Appl. Phys.* – 2000, Vol. 88. – P. 2166-2168.
66. Pavlov V. V., Ferré J., Meyer P., Tessier G., Georges P., Brun A., Beauvillain P., and Mathet V. Linear and non-linear magneto-optical

- studies of Pt/Co/Pt thin films // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2001, Vol. 13. – P. 9867-9878.
67. Fiebig M., Fröhlich D., Sluyterman v. L. G., and Pisarev R. V. Domain topography of antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  by second-harmonic generation // *Appl. Phys. Lett.* – 1995, Vol. 66. – P. 2906-2908.
68. Fiebig M., Fröhlich D., Thiele H.-J. Determination of spin direction in the spin-flop phase of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // *Phys. Rev. B* – 1996, Vol. 54. – P. R12681-12684.
69. Fiebig M., Fröhlich D., and Pisarev R. V. Nonlinear spectroscopy of antiferromagnetic  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // *J. Appl. Phys.* – 1997, Vol. 81. – P. 4875-4877.
70. Fiebig M., Fröhlich D., and Pisarev R. V. Nonlinear spectroscopy of antiferromagnetic crystals // *Physica B* – 1997, Vol. 237. – P. 409-412.
71. Pisarev R. V., Fiebig M., and Fröhlich D. Nonlinear optical spectroscopy of magnetoelectric and piezomagnetic crystals // *Ferroelectrics* – 1997, Vol. 204. – P. 1-21.
72. Fiebig M., Pavlov V. V., and Pisarev R. V. Second-harmonic generation as a tool for studying electronic and magnetic structures of crystals: Review // *J. Opt. Soc. Am. B* – 2005, Vol. 22. – P. 96-118.
73. Hohlfield J., Matthias E., Knorren R., and Bennemann K. H. Nonequilibrium magnetization dynamics of nickel // *Phys. Rev. Lett.* – 1997, Vol. 78. – P. 4861-4864.
74. Regensburger H., Vollmer R., and Kirschner J. Timeresolved magnetization-induced second-harmonic generation from the Ni(110) surface // *Phys. Rev. B* – 2000, Vol. 61. – P. 14716-14722.
75. Duong N. P., Satoh T., and Fiebig M. Ultrafast Manipulation of Antiferromagnetism of NiO // *Phys. Rev. Lett.* – 2004, Vol. 93. – P. 117402-1-4.

76. Bovensiepen U. and Melnikov A. V. Ultrafast dynamics of a coherent phonon-magnon mode at the Gd(0001) surface (Invited Paper) // Proc. SPIE – 2005, Vol. 5725. – P. 81-90.
77. Koopmans B., van Kampen M., Kohlhepp J. T., and de Jonge W. J. M. Ultrafast magneto-optics in nickel: magnetism or optics? // Phys. Rev. Lett. – 2000, Vol. 85. – P. 844-847.
78. O'Dell T. H. The Electrodynamics of Magnetoelectric Media. – Amsterdam: North-Holland, 1970.
79. Birss R. R. Symmetry and Magnetism. – Amsterdam: North-Holland, 1966.
80. Trzeciacki M. and Hübner W. Time-reversal symmetry in nonlinear optics // Phys. Rev. B – 2000, Vol. 62. – P. 13888-13891.
81. Sa D., Valentí R., and Gros C. A generalized Ginzburg–Landau approach to second harmonic generation // Eur. Phys. J. B – 2000, Vol. 14. – P. 301-305.
82. Lee C. H., Chang R. K., and Bloembergen N. Nonlinear electroreflectance in silicon and silver // Phys. Rev. Lett. – 1967, Vol. 18. – P. 167-170.
83. Fejer M. M., Magel G. A., Jundt D. H., and Byer R. L. Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances // IEEE J. Quantum Electron. – 1992, Vol. 28. – P. 2631-2654.
84. Terhune R. W., Maker P. D., and Savage C. M. Optical harmonic generation in calcite // Phys. Rev. Lett. – 1962, Vol. 8. – P. 404-406.
85. Pisarev R. V., Sängner I., Petrakovskii G. A., and Fiebig M. Magnetic-Field Induced Second Harmonic Generation in  $\text{CuB}_2\text{O}_4$  // Phys. Rev. Lett. – 2004, Vol. 93. – P. 037204-1-4.
86. Pavlov V. V., Kalashnikova A. M., Pisarev R. V., Sängner I., Yakovlev D. R., Bayer M. Second-harmonic generation in the magnetic

- semiconductor (Cd,Mn)Te // (in Special issue "Nonlinear and Integrated Magneto-Optics (NIMO)" J. Opt. Soc. Am. B – 2005, Vol. 22. – P. 168-175.
87. Pavlov V. V., Kalashnikova A. M., Pisarev R. V., Sanger I., Yakovlev D. R., Bayer M. Magnetic-field-induced second-harmonic generation in semiconductor GaAs // Phys. Rev. Lett. – 2005, Vol. 94. – P. 157404-1-4.
88. Sanger I., Yakovlev D. R., Kaminski B., Pisarev R. V., Pavlov V. V., Bayer M. Orbital quantization of electronic states in a magnetic field as the origin of second-harmonic generation in diamagnetic semiconductors // Phys. Rev. B – 2006, Vol. 74. –
89. Sanger I., Yakovlev D. R., Pisarev R. V., Pavlov V. V., Bayer M., Karczewski G., Wojtowicz T., Kossut J. Spin and Orbital Quantization of Electronic States as Origins of Second Harmonic Generation in Semiconductors // Phys. Rev. Lett. – 2006, Vol. 96. – P. 117211-1-4.
90. Suzuki T., Venkataramanan V., and Aono M. Magneticfield-induced second-harmonic generation on Si(111)- $7 \times 3 \times 7$  // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001, Vol. 40, Part 1. – P. L1119-L1122.
91. Venkataramanan V., Noguchi K., Aono M., and Suzuki T. A sensitive detection method for magnetization-induced second-harmonic generation under an externally applied field // Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem. – 2002, Vol. 74. – P. 683-689.
92. Fiebig M., Fröhlich D., Thiele H.-J. Determination of spin direction in the spin-flop phase of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // Phys. Rev. B – 1996, Vol. 54. – P. R12681-12684.
93. Fiebig M., Lottermoser Th., Pisarev R. V. Spin-rotation phenomena and magnetic phase diagrams of hexagonal  $\text{RMnO}_3$  // J. Appl. Phys. – 2003, Vol. 93. – P. 8194-8196.

94. Ferré J. Linear and non-linear magneto-optical effects / Magnetism and Synchrotron Radiation / Eds. Beaurepaire E., Scheurer F., Krill G., and Kappler J. P. – Heidelberg: Springer-Verlag, 2001, P. 316-335.
95. Petukhov A. V., Lyubchanskii I. L., and Rasing Th. Theory of nonlinear magneto-optical imaging of magnetic domains and domain walls // Phys. Rev. B – 1997, Vol. 56. – P. 2680-2687.
96. Pisarev R. V., Pavlov V. V., Kirilyuk A., and Rasing Th. Nonlinear magneto-optics in garnets (Invited talk) / Proceedings of the International Symposium on Magneto-Optical Recording, Nordwijkhooft, the Netherlands // J. Magn. Soc. Jpn. – 1996, Vol. 20, No. S1. – P. 23-28.
97. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Kirilyuk A., and Rasing Th. Observation of a transversal nonlinear magneto-optical effect in thin magnetic garnet films // Phys. Rev. Lett. – 1997, Vol. 78. – P. 2004-2007.
98. Калашникова А. М., Писарев Р. В., Безматерных Л. Н., Темеров В. Л. Кирилюк А., Разинг Т. Оптическое и магнитооптическое исследование мультиферроиков  $\text{GaFeO}_3$  с высокой температурой Кюри // Письма в ЖЭТФ – 2005, Т. 81. – С. 568-573.
99. Ogawa Y., Kaneko Y., He J. P., Yu X. Z., Arima T., and Tokura Y. Magnetization-Induced Second Harmonic Generation in a Polar Ferromagnet // Phys. Rev. Lett. – 2004, Vol. 92. – P. 047401-1-4.
100. Fröhlich D., Leute St., Pavlov V. V., and Pisarev R. V. Nonlinear Optical Spectroscopy of the Two-Order-Parameter Compound  $\text{YMnO}_3$  // Phys. Rev. Lett. – 1998, Vol 81. – P. 3239-3242.
101. Fiebig M., Fröhlich D., Kohn K., Leute St., Lottermoser Th., Pavlov V. V., and Pisarev R. V. Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation // Phys. Rev. Lett. – 2000, Vol. 84. – P. 5620-5623.

102. Кричевцов Б. Б., Павлов В. В., Писарев Р. В. Линейное влияние электрического поля на процессы намагничивания эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов // ФТТ – 1989, Т. 31. – С. 77-88.
103. Кричевцов Б. Б., Павлов В. В., Писарев Р. В. Гигантский линейный магнитоэлектрический эффект в пленках ферритов-гранатов // Письма в ЖЭТФ – 1989, Т. 49. – С. 466-469.
104. Pisarev R. V., Krichevstov B. B., Gridnev V. N., Klin V. P., Fröhlich D., Pahlke-Lerch Ch. Optical second-harmonic generation in magnetic garnet thin films // J. Phys. Cond. Matter. – 1993, Vol. 5. – 8621-8628.
105. Petrocelli G., Martellucci S., and Richetta M. Bismuth induced enhancement of the second-harmonic generation efficiency in bismuth-substituted yttrium iron garnet films // Appl. Phys. Lett. – 1993, Vol. 63. – P. 3402-3404.
106. Gridnev V. N., Pavlov V. V., and Pisarev R. V. Second harmonic generation in anisotropic magnetic films // Phys. Rev. B – 2001, Vol. 63. – P. 184407-1-11.
107. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Kirilyuk A., Rasing Th. A spectroscopic study of the nonlinear magneto-optical response of garnets // J. Appl. Phys. – 1997, Vol. 81. – P. 4631-4633.
108. Fiebig M., Lottermoser Th., Fröhlich D., Goltsev A. V., Pisarev R. V. Observation of coupled magnetic and electric domains // Nature – 2002, Vol. 419. – P. 818-820.
109. Sipe J. E., Moss D. J., and van Driel H. M. Phenomenological theory of optical second- and third-harmonic generation from cubic centrosymmetric crystals // Phys. Rev. B – 1987, Vol. 35. – P. 1129-1141.

110. Sipe J. E., Mizrahi V., and Stegeman G. I. Fundamental difficulty in the use of second-harmonic generation as a strictly surface probe // *Phys. Rev. B* – 1987, Vol. 35. – 9091-9094.
111. Guyot-Sionnest P. and Shen Y. R. Bulk contribution in surface second-harmonic generation // *Phys. Rev. B* – 1988, Vol. 38. – P. 7985-7989.
112. Maki J. J., Kauranen M., and Persoons A. Surface second-harmonic generation from chiral materials // *Phys. Rev. B* – 1995, Vol. 51. – P. 1425-1434.
113. Tom H. W. K., Heinz T. F., and Shen Y. R. Second-harmonic reflection from silicon surfaces and its relation to structural symmetry // *Phys. Rev. Lett.* – 1983, Vol. 51. – P. 1983-1986.
114. Meijer E. W., Havinga E. E., and Rikken G. L. J. A. Second-harmonic generation in centrosymmetric crystals of chiral molecules // *Phys. Rev. Lett.* – 1990, Vol. 65. – P. 37-39.
115. Koopmans B., Janner A.-M., Jonkman H. T., Sawatzky G. A. and van der Woude F. Strong bulk magnetic dipole induced second-harmonic generation from  $C_{60}$  // *Phys. Rev. Lett.* – 1993, Vol. 71. – P. 3569-3572.
116. Verbiest Th., Kauranen M., Maki J. J., Teerenstra M. N., Schouten A. J., Nolte R. J. M., and Persoons A. Linearly polarized probes of surface chirality // *J. Chem. Phys.* – 1995, Vol. 103. – P. 8296-8298.
117. Балакин А. В., Коротеев Н. И., Пакулев А. В., Шкуринов А. П., Boucher D., Masselin P. and Fertein E. Поляризационные характеристики "запрещенной" генерации второй оптической гармоники в растворе бактериородопсина при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами // *ЖЭТФ* – 1997, Т. 85. – С. 52-60.
118. Muthukumar V. N., Valentí R., and Gros C. Microscopic model of nonreciprocal optical effects in  $Cr_2O_3$  // *Phys. Rev. Lett.* – 1995, Vol. 75. – P. 2766-2769.

119. Muthukumar V. N., Valentí R., and Gros C. Theory of nonreciprocal optical effects in antiferromagnets: The case of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  // *Phys. Rev. B* – 1996, Vol. 54. – P. 433-440.
120. Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser Th., Pavlov V. V., Pisarev R. V., and Weber H.-J. Second harmonic generation in the centrosymmetric antiferromagnet NiO // *Phys. Rev. Lett.* – 2001, Vol. 87. – P. 137202-1-4.
121. Fiebig M., Lottermoser Th., Pavlov V. V., and Pisarev R. V. Magnetic second harmonic generation in centrosymmetric CoO, NiO, and  $\text{KNiF}_3$  // *J. Appl. Phys.* – 2003, Vol. 93. – P. 6900-6902.
122. Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser Th., Pavlov V. V. Pisarev, R. V., and Weber H.-J. Optical second harmonic generation in centrosymmetric antiferromagnetic NiO // *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* – 2002, Vol. 4766. – P. 238-247.
123. Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser Th., Pavlov V. V., Pisarev R. V., and Weber H.-J. Second harmonic generation of magnetic-dipole type in the centrosymmetric antiferromagnets NiO and  $\text{KNiF}_3$  // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003, Vol. 258-259. – P. 110-113.
124. Банщиков А. Г., Қимель А. В., Павлов В. В., Писарев Р. В., Соколов Н. С., Rasing Th. Генерация второй оптической гармоники и магнитооптический эффект Керра в гетероструктурах ферромагнетик-полупроводник  $\text{CaF}_2/\text{MnAs}/\text{Si}(111)$  // *ФТТ* – 2000, Т. 42. – С. 884-892.
125. *Physics of Magnetic Garnets* / Ed. Paoletti A. – Amsterdam: North Holland, 1978.
126. Winkler G., *Magnetic garnets.* – Braunschweig: Vieweg, 1981.
127. *Magnetic garnet films* / Guest ed. Paoletti A. // Special issue of *Thin Solid Films* – 1984, Vol. 114.

128. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, 27/e. – Berlin: Springer-Verlag, 1991.
129. Wood D. L., Remeika J. P. Effect of Impurities on the Optical Properties of Yttrium Iron Garnet // J. Appl. Phys. – 1967, Vol. 38. – P. 1038-1045.
130. Scott G. B., Page J. L. Absorption spectra of  $Y_3Fe_5O_{12}$  and  $Y_3Ga_5O_{12}$  –  $Fe^{3+}$  to 5.5 eV // Phys. Stat. Sol. (b) – 1977, Vol. 79. – P. 203-213.
131. Павлов В. В., Писарев Р. В., Fiebig M., Fröhlich D. Генерация оптических гармоник в эпитаксиальных пленках магнитных гранатов в области края фундаментального поглощения // ФТТ – 2003, Т. 45. – С. 630-637.
132. Kahn F. J., Pershan P. S., Remeika J. P. Ultraviolet Magneto-Optical Properties of Single-Crystal Orthoferrites, Garnets, and Other Ferric Oxide Compounds // Phys. Rev. – 1969, Vol. 186. – P. 891-918.
133. van der Ziel J. P., Dillon J. F., Jr., Remeika J. P. Excitons, spin-wave sidebands, and exchange interactions in yttrium iron garnet // AIP Conf. Proc. – 1971, Vol. 5. – P. 254-258.
134. Галуза А. И., Еременко В. В., Кириченко А. П. Оптические свойства иттриевого феррита-граната // ФТТ – 1973, Т. 15. – С. 585.
135. Blazey K. W. Wavelength-modulated spectra of some  $Fe^{3+}$  oxides // J. Appl. Phys. – 1974, Vol. 45. – P. 2273-2280.
136. Wemple S. H., Blank S. L., Seman J. A., Biolsi W. A. Optical properties of epitaxial iron garnet thin films // Phys. Rev. B – 1974, Vol. 9. – P. 2134-2144.
137. Scott G. B., Lacklison D. E., Page J. L. Absorption spectra of  $Y_3Fe_5O_{12}$  (YIG) and  $Y_3Ga_5O_{12} : Fe^{3+}$  // Phys. Rev. B – 1974, Vol. 10. – P. 971-986.

138. Кричевцов Б. Б., Очиллов О., Писарев Р. В. Подрешеточная анизотропия магнитного линейного дихроизма в иттриевом феррите-гранате  $Y_3Fe_5O_{12}$  // ФТТ – 1983, Т. 25. – С. 2404-2408.
139. Vien T. K., Dormann J. L., Le Gall H. Crystal-field splitting in octahedral and tetrahedral symmetry for Fe<sup>3+</sup> ions in  $Y_3Fe_5O_{12}$  // Phys. Stat. Sol. – 1975, Vol. 71. – P. 731-739.
140. Moskvina A. S., Zenkov A. V., Yuryeva E. I., Gubanov V. A. Origin of the magneto-optical properties of iron garnets // Physica B – 1991, Vol. 168. – P. 187-196.
141. Алексеев В. В., Дружинин В. В., Писарев Р. В. Анализ оптического спектра иттриевого феррита-граната с учетом локальных искажений кристаллической решетки // ФТТ – 1991, Т. 33. – С. 2669-2673.
142. Dionne G. F., Allen G. A. Spectral origins of giant Faraday rotation and ellipticity in Bi-substituted magnetic garnets // J. Appl. Phys. – 1993, Vol. 73. – P. 6127-6129.
143. Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984, С. 247.
144. Tanaka M. Epitaxial ferromagnetic thin-films and superlattices of Mn-based metallic compounds on GaAs // Material Science and Engineering B – 1995, Vol. 31. – P. 117-125.
145. Morishita Y., Iida K., Abe J., and Sato K. Substrate-orientation dependence on structure and magnetic properties of MnAs epitaxial layers // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997, Vol. 36. – P. L1100-L1103.
146. Банщиков А. Г., Кимель А. В., Кричевцов Б. Б., Ржевский А. А., Соколов Н. С., Якубцов О. А. Магнитооптические явления в эпитаксиальных пленках Mn/CaF<sub>2</sub>/Si(111) в поперечном магнитном поле // ФТТ – 1999, Т. 41. – С. 110-115.

147. Akeura K., Tanaka M., Nashinaga T., De Boeck J. Epitaxial ferromagnetic MnAs thin films grown on Si(001): The effect of substrate annealing // J. Appl. Phys. – 1996, Vol. 79. – P. 4957-4959.
148. Ishizaka A., Shiraki Y. // J. Electrochem. Soc. – 1986, Vol. 133. – P. 666.
149. Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals / Eds. Freeman A. J. and Schmid H. – London: Gordon and Breach, 1975.
150. Смоленский Г. А. и Чупис И. Е. Сегнетомагнетики // УФН – 1982, Т. 137 – С. 415-448.
151. Schmid H. Magnetoelectric Effects in Insulating Magnetic Materials / Introduction to Complex Mediums for Optics and Electromagnetics / Eds. Weiglhofer W. S. and Lakhtakia A. – Bellingham, WA, USA: SPIE Press, 2003.
152. Campá J. A., Cascales C., Guitiérrez-Puebla E., *et al.* Crystal structure, magnetic order, and vibrational behavior in iron rare-earth borates // Chem. Mater. – 1997, Vol. 9. – P. 237-240.
153. Hinatsu Y., Doi Y., Ito K., *et al.* Magnetic and calorimetric studies on rare-earth iron borates  $\text{LnFe}_3(\text{BO}_3)_4$  ( $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La-Nd}, \text{Sm-Ho}$ ) // J. Sol. St. Chem. – 2003, Vol. 172. – P. 438-445.
154. Balaev A. D., Bezmaternykh L. N., Gudin I. A., *et al.* Magnetic properties of trigonal  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  // J. Magn. Magn. Mater. – 2003, Vol. 258-259. – P. 532-534.
155. Levitin R. Z., Popova E. A., Chtsherbov R. M., *et al.* Cascade of phase transitions in  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  // Письма в ЖЭТФ – 2004, Т. 79. – С. 531-534.
156. Lever A. B. P. Inorganic electronic spectroscopy (Second edition) – Amsterdam: Elsevier, 1984.

157. Калашникова А. М., Писарев Р. В. Электронная структура гексагональных редкоземельных манганитов  $\text{RMnO}_3$  // Письма ЖЭТФ – 2003, Т. 78. – С. 175-179.
158. Физические величины / Ред. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. – М.: Энергоатомиздат, 1991.
159. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III, 16a. – Berlin: Springer-Verlag, 1981.
160. Huang Z. J., Cao Y., Sun Y. Y., Xue Y. Y., and Chu C. W. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in  $\text{YMnO}_3$  // Phys. Rev. B – 1997, Vol. 56. – P. 2623-2626.
161. Iliev M. N., Lee N.-G., Popov V. N., Abrashev M. V., Hamed A., Meng R. L., and Chu C. W. Raman- and infrared-active phonons in hexagonal  $\text{YMnO}_3$ : experiment and lattice-dynamical calculations // Phys. Rev. B – 1997, Vol. 56. – P. 2488-2494.
162. Katsufuji T., Mori S., Masaki M., Moritomo Y., Yamamoto N., and Takagil H. Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal  $\text{RMnO}_3$  (R= Y, Yb, and Lu) // Phys. Rev. B 2001, Vol. 64. – P. 104419-1-6.
163. Souchkov A. B., Simpson J. R., Quijada M., Ishibashi H., Hur N., Ahn J. S., Cheong S. W., Millis A. J., and Drew H. D. Exchange Interaction Effects on the Optical Properties of  $\text{LuMnO}_3$  // Phys. Rev. Lett. – 2003, Vol. 91. – P. 027203-1-4.
164. Fujimura N., Ishida T., Yoshimura T., and Ito T. Epitaxially grown  $\text{YMnO}_3$  film: New candidate for nonvolatile memory devices // Appl. Phys. Lett. 1996, Vol. 69. – P. 1011-1013.
165. Yoshimura T., Fujimura N., Aoki N., Hokayama K., Tsukui S., Kawabata K., and Ito T. Fabrication of  $\text{YMnO}_3$  thin films on Si substrates by a

- pulsed laser deposition method // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997, Vol. 36. – P. 5921-5924.
166. Yakel H. L., Koehler W. C., Bertaut E. F., and Forrat E. F. On the crystal structure of the manganese (III) trioxides of the heavy lanthanides and yttrium // *Acta Cryst.* – 1963, Vol. 16. – P. 957-962.
167. Lonkai Th., Amman U., Ihringer J., Tomuta D. G., Hendrikx R. W. A., Tobbens D. M., and Mydosh J. A. Development of the high-temperature phase of hexagonal manganites // *Phys. Rev. B* – 2004, Vol. 69. – P. 134108-1-10.
168. Asokan K., Dong C. L., Bao C. W., Tsai H. M., Chiou J. W., Chang C. L., Pong W. F., Duran P., Moure C., Pena O. Comparison of electronic structures of orthorhombic and hexagonal manganites studied by X-ray absorption spectroscopy // *Solid State Comm.* – 2005, Vol. 134. – P. 821-826.
169. Bertaut E. F., Mercier M., and Pauthenet R. Ordre magnétique et propriétés magnétiques de manganite de  $MnYO_3$  // *J. de Physique* – 1964, Vol. 25. – P. 550-557.
170. Bertaut E. F., Pauthenet R., and Mercier M. Sur des propriétés magnétiques du manganite d'yttrium // *Physics Letters* – 1965, Vol. 18. – P. 13.
171. Недлин Г. М. Возможные магнитоупорядоченные структуры кристаллов типа  $YMnO_3$  // *ФТТ* – 1965, Т. 6. – С. 2156-2161.
172. Soboleva T. K. Localized excitations and domain walls in hexagonal antiferromagnetic ferroelectrics // *Ferroelectrics* – 1994, Vol. 162. – P. 287-292.
173. Penney T., Berger P., and Kritiyakirana K. Far-infrared antiferromagnetic resonance in hexagonal  $YMnO_3$  // *J. Appl. Phys.* – 1969, Vol. 40. – P.1234-1235.

174. Sikora W. and Syromyatnikov V. N. Symmetry analysis of magnetic structure in hexagonal manganites  $LMnO_3$  (L=Er, Ho, Lu, Sc, Tm, Y) // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1986, Vol. 60. – P. 199-203.
175. Vitebskii I. M., Lavrinenko N. M., and Sobolev V. L. Magnetoelectric and piezomagnetic effects of exchange nature in antiferromagnets // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1991, Vol. 97. – P. 263-280.
176. Kritiyakirana K., Berger P., and Jones R. V. Optical spectra of ferroelectric-antiferromagnetic rare earth manganates // *Opt. Comm.* – 1969, Vol. 1. – P. 95-98.
177. Medvedeva J. E., Anisimov V. I., Korotin M. A., Mryasov O. N., and Freeman A. J. The effect of Coulomb correlation and magnetic ordering on the electronic structure of two hexagonal phases of ferroelectromagnetic  $YMnO_3$  // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2000, Vol. 12. – C. 4947-4958.
178. Qian M., Dong J. and Zheng Q. Electronic structure of the ferroelectromagnet  $YMnO_3$  // *Phys. Lett. A* – 2000, Vol. 270. – P. 96-101.
179. Filippetti A., Hill N. A. Coexistence of magnetism and ferroelectricity in perovskites // *Phys. Rev. B* – 2002, Vol. 65. – P. 195120-1-11.
180. Van Aken B. B., Palstra T. T. M., Filippetti A., and Spaldin N. A. Origin of ferroelectricity in magnetoelectric  $YMnO_3$  // *Nature Mater.* – 2004, Vol. 3. – P. 164-170.
181. Олейник А. С., Боков В. А. Наблюдение сегнетоэлектрической доменной структуры используя сканирующий электронный микроскоп // *ФТТ* – 1975, Т. 17. – С. 560-561.
182. Safrankova M., Fousek J., and Kizhaev S. A. Domains in ferroelectric  $YMnO_3$  // *Czech. J. Phys. B* – 1967, Vol. 17. – P. 559-560.

183. Боков В. А., Смоленский Г. А., Кижяев С. А., Мыльникова И. Е. Магнитные и электрические свойства сегнетоэлектрических иттриевого и итербиевого манганитов // ФТТ – 1964, Т. 5. – С. 2646-2647.
184. Smolenskii G. A. and Bokov V. A. Coexistence of magnetic and electric ordering in crystals // J. Appl. Phys. – 1964, Vol. 35. – P. 915-918.
185. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Fröhlich D., Leute St. Second-harmonic spectroscopy of the ferroelectric antiferromagnet  $YMnO_3$  / Proceedings of the XVI International Conference on Coherent and Nonlinear Optics, Moscow, Russia, 1998. // Proc. SPIE – 1999, Vol. 3732. – P.72-80.
186. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships, New Series, III/17g & III/7b1. – Berlin: Springer, 1984.
187. Roth W. L. Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO // Phys. Rev. – 1958, Vol. 110. – P. 1333-1341.
188. Hutchings M. T. and Samuelsen E. J. Measurement of Spin-Wave Dispersion in NiO by Inelastic Neutron Scattering and Its Relation to Magnetic Properties // Phys. Rev. B – 1972, Vol. 6. – P. 3447-3461.
189. Hillebrecht F. U. *et al.* Magnetic Moments at the Surface of Antiferromagnetic NiO(100) // Phys. Rev. Lett. – 2001, Vol. 86. – P. 003419-1-4.
190. Nakahigashi K., Fukuoka N., and Shimomura Y. Crystal-structure of antiferromagnetic NiO determined by x-ray topography // J. Phys. Soc. Jpn. – 1975, Vol. 38. – P. 1634-1640.
191. Hirakawa K., Hashimoto T., and Hirakawa K. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1961, Vol. 16. – P. 1934.
192. Joshua S. J. Symmetry Principles and Magnetic Symmetry in Solid State Physics. – New York: Hilger, 1991.
193. Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships, New Series, III/22B-41A2b. – Berlin: Springer, 2002.

194. Zhilyaev Yu. V., Poletaev N. K., Botnaryuk V. M., Orlova T. A., Fedorov L. M., Yusupova Sh. A., Owens A., Bavdaz M., Peacock A., O'Meara B., Helava H. Optical characterization of ultra-pure GaAs // *Phys. Status Solidi (c)* – 2003, Vol. 0. – P. 1024-1027.
195. Kirilyuk A., Pavlov V. V., Pisarev R. V., and Rasing Th. Asymmetry of second harmonic generation in magnetic thin films under circular optical excitation // *Phys. Rev. B* – 2000, Vol. 61. – P. R3796-R3799.
196. Prinz G. A. // *Science* – 1990, Vol. 250. – P. 1092; Spin-polarized transport // *Physics Today* – 1995, Vol. 48. – P. 58-63.
197. Banshchikov A. G., Kimel A. V., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Sokolov N. S., Rasing Th. Linear and nonlinear magneto-optical study of thin ferromagnetic MnAs films Grown on Si(111) / *Proceedings of the 1999 IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG'99)*, Kyongju, Korea, May 18-21, 1999 // *IEEE Transactions on Magnetism* – 1999, Vol. 35. – P. 3127-3129.
198. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. – М.: Мир, 1987, С. 417.
199. Meiklejohn W. H. and Bean C. P. New Magnetic Anisotropy // *Phys. Rev.* – 1956, Vol. 102. – P. 1413-1414.
200. Menyuk N., Kafalas J. A., Dwight K., and Goodenough J. B. Effects of Pressure on the Magnetic Properties of MnAs // *Phys. Rev.* – 1963, Vol. 177. – P. 942-951.
201. Калашникова А. М., Павлов В. В., Писарев Р. В., Безматерных Л. Н., Bayer M., Rasing Th. Линейная и нелинейная оптическая спектроскопия гадолиний-железистого бората  $GdFe_3(BO_3)_4$  // *Письма ЖЭТФ* – 2004, Т. 80. – С. 339-343.
202. Maker P. D., Terhune R. W., Nisenoff M., and Savage C. M. Effects of Dispersion and Focusing on the Production of Optical Harmonics // *Phys. Rev. Lett.* – 1962, Vol. 8. – P. 21-22.

203. Jerphagnon J. and Kurtz S. K. Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals // *J. Appl. Phys.* — 1970, Vol. 41. — P. 1667-1681.
204. McClure D. S. Optical spectra of transition-metal ions in corundum // *J. Chem. Phys.* — 1962, Vol. 36. — P. 2757-2779.
205. Бальхаузен К. Введение в теорию поля лигандов. — М.: Мир, 1964.
206. Koster G. F., Dimmock J. O., Wheeler R. G., and Statz H. Properties of the 32 Point Groups. — Cambridge, Mass.: M. I. T. Press, 1963.
207. Degenhardt C., Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser Th., and Pisarev R. V. Nonlinear optical spectroscopy of electronic transitions in hexagonal manganites // *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* — 2001, Vol. 73. — P. 139-144.
208. Straub M., Vollmer R., and Kirschner J. Surface magnetism of ultrathin -Fe films investigated by nonlinear magneto-optical Kerr effect // *Phys. Rev. Lett.* — 1996, Vol. 77. — P. 743-746.
209. Fiebig M., Fröhlich D., Leute St., and Pisarev R. V. Topography of antiferromagnetic domains using second harmonic generation with an external reference // *Appl. Phys. B* — 1998, Vol. 66. — P. 265-270.
210. Kurimura S. and Uesu Y. Application of the second harmonic generation microscope to nondestructive observation of periodically poled ferroelectric domains in quasi-phase-matched wavelength converters // *J. Appl. Phys.* — 1997, Vol. 81. — P. 369-375.
211. Koehler W. C., Yakel H. L., Wollan E. O., and Cable J. W. The magnetic structure of rear-earth manganites / *Proceedings of the 4th Conference on Rare-Earth Research.* — New York: Gordon Breach, 1965, P. 63-75.
212. International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. A / *Space-Group Symmetry* / Ed. Hahn T. — Boston: Reidel Publishing Company, 1987.
213. Stirling W. G. and Cooper M. J. X-ray magnetic scattering // *J. Magn. Mater.* — 1999, Vol. 200. — P. 755-773.

214. Bacon G. E. Neutron Diffraction. — Oxford: Clarendon Press, 1975.
215. Brown P. J. Magnetic-structure studied with zero-field polarimetry // Physica B — 1993, Vol. 192. — P. 14-24.
216. Xu H. W., Iwasaki J., Shimizu T., Sato H., and Kamegashira N. Structure, magnetic-susceptibility and heatcapacity of  $\text{ScMnO}_3$  // J. Alloys Compd. — 1995, Vol. 221. — P. 274-279.
217. Bieringer M. and Greedan J. E. Magnetic structure and spin reorientation transition in  $\text{ScMnO}_3$  // J. Solid State Chem. — 1999, Vol. 143. — P. 132-139.
218. Kimel A. V., Kirilyuk A., Usachev P. A., Pisarev R. V., Balbashov A. M. and Rasing Th. Ultrafast Nonthermal Optical Control of Magnetization in  $\text{DyFeO}_3$  // Nature — 2005, Vol. 435. — P. 655-657.
219. Kleemann W., Schäfer F. J., and Tannhauser D. S. Linear birefringence in S-domains of NiO near the antiferromagnetic phase-transition // J. Magn. Magn. Mater. — 1980, Vol. 15-18. — P. 415-416.
220. Миронова Н. А., Гринвальд Г. А., Скворцова В. Н., Ульманис У. А. Тонкая структура спектров поглощения в антиферромагнетике NiO // ФТТ — 1981, Т. 23. — С. 874.
221. Tsuboi T. and Kleemann W. Fine-structure of nearinfrared optical-absorption in NiO // J. Phys. Condens. Matter — 1994, Vol. 6. — P. 8625-8631.
222. Fromme B. *d – d* Excitations in Transition-Metal Oxides. — Berlin: Springer, 2001.
223. Hüfner S. Photoelectron Spectroscopy / Ed. Cardona M. // Springer Series in Solid-State Sciences Vol. 82. — Berlin: Springer, 1996.
224. Takahashi M. and Igarashi J. Local approach to electronic excitations in MnO, FeO, CoO, and NiO // Phys. Rev. B — 1996, Vol. 54. — P. 13566-13574.

225. Bredow T. and Gerson A. R. Effect of exchange and correlation on bulk properties of MgO, NiO, and CoO // *Phys. Rev. B* – 2000, Vol. 61. – P. 5194–5201.
226. Ferguson J. and Guggenheim H. J. // *J. Chem. Phys.* – 1966, Vol. 44. – P. 1095.
227. Klingshirn C. F. *Semiconductor Optics*. – Berlin: Springer-Verlag, 1995.
228. Yu P. and Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors*. – Berlin: Springer-Verlag, 1995.
229. Schäfer W. and Wegener M. *Semiconductor Optics and Transport Phenomena*. – Berlin: Springer-Verlag, 2002.
230. Ivchenko E. L. and Pikus G. E. *Superlattices and Other Heterostructures. Symmetry and Optical Phenomena*. – Berlin: Springer-Verlag, 1995.
231. Wagner H. P., Kühnelt M., Langbein W., and Hvam M. Dispersion of the second-order nonlinear susceptibility in ZnTe, ZnSe, and ZnS // *Phys. Rev. B* – 1998, Vol. 58. – P. 10494–10501.
232. Bergfeld S. and Daum W. Second-Harmonic Generation in GaAs: Experiment versus Theoretical Predictions of  $\chi_{xyz}^2$  // *Phys. Rev. Lett.* – 2003, Vol. 90. – P. 036801-1-4.
233. Venkataramanan V., Noguchi K., Aono M., and Suzuki T. A sensitive detection method for magnetization-induced second-harmonic generation under an externally applied field // *Appl. Phys. B* – 2002, Vol. 74. – P. 683-689.
234. Venkataramanan V., Noguchi K., Aono M., and Suzuki T. A sensitive detection method for magnetization-induced second-harmonic generation under an externally applied field // *Appl. Phys. B* – 2002, Vol. 74. – P. 683-689.

235. Ogawa Y., Akinaga H., Takano F., Arima T., and Tokura Y. Magnetization-induced second-harmonic generation in magnetic semiconductor (Ga,Mn)As // J. Phys. Soc. Jpn. – 2004, Vol. 73. – P. 2389-2392.
236. Hughes J. L. P. and Sipe J. E. Calculation of second-order optical response in semiconductors // Phys. Rev. B – 1996, Vol. 53. – P. 10751–10763.
237. Rashkeev S. N., Lambrecht W. R. L., and Segall B. Efficient *ab initio* method for the calculation of frequency-dependent second-order optical response in semiconductors // Phys. Rev. B – 1998, Vol. 57. – P. 3905–3919.
238. Dekorsy T., Yakovlev V. A., Seidel W., Helm M., and Keilmann F. Infrared-Phonon–Polariton Resonance of the Nonlinear Susceptibility in GaAs // Phys. Rev. Lett. – 2003, Vol. 90. – P. 055508-1-4.
239. Vu Q. T., Haug H., Mucke O. D., Tritschler T., Wegener M., Khitrova G., and Gibbs H. M. Light-Induced Gaps in Semiconductor Band-to-Band Transitions // Phys. Rev. Lett. – 2004, Vol. 92. – P. 217403-1-4.
240. Skauli T., Vodopyanov K. L., Pinguet T. J., *et al.* Measurement of the nonlinear coefficient of orientation-patterned GaAs and demonstration of highly efficient second-harmonic generation // Opt. Lett. – 2002, Vol. 27. – P. 628-630.
241. Попов С. В., Сvirko Y. P. and Zheludev N. I. Susceptibility Tensors for Nonlinear Optics. – Philadelphia: Institute of Physics Publishers, 1995.
242. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. – М.: Наука, 1989, 768 С.
243. Seisyan R. P. and Zakharchenya B. P., Ch.7 in Landau Level Spectroscopy / Eds. Landwehr G. and Rashba E. I. – Amsterdam: Elsevier Science, 1991.

244. Furdyna J. K. Diluted magnetic semiconductors // J. Appl. Phys. – 1988, Vol. 64. – P. R29-R64.
245. Sanger I., Pavlov V. V., Bayer M., Fiebig M. Distribution of antiferromagnetic spin and twin domains in NiO // Phys. Rev. B – 2006, Vol. 74. – P. 144401-1-9.
246. Pavlov V. V., Kalashnikova A. M., Pisarev R. V., Sanger I., Yakovlev D. R., Bayer M. Magneto-optical second-harmonic generation in semiconductors GaAs and CdTe // Proc. SPIE – 2006, Vol. 6259. – P. 625903-625912.
247. Frohlich D., Leute St., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Kohn K. Determination of the magnetic structure of hexagonal manganites  $RMnO_3$  ( $R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb$ ) by second-harmonic spectroscopy // J. Appl. Phys. – 1999, Vol. 85. – P. 4762-4764.

**ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Кричевцов Б. Б., Павлов В. В., Писарев Р. В. Гигантский линейный магнитоэлектрический эффект в пленках ферритов-гранатов // Письма в ЖЭТФ – 1989, Т. 49, В. 8. – С. 466-469.
2. Кричевцов Б. Б., Павлов В. В., Писарев Р. В. Линейное влияние электрического поля на процессы намагничивания эпитаксиальных пленок ферритов-гранатов // ФТТ – 1989, Т. 31, В. 7. – С. 77-88.
3. Pisarev R. V., Pavlov V. V., Kirilyuk A., and Rasing Th. Nonlinear magneto-optics in garnets (Invited talk) // J. Magn. Soc. Jpn. – 1996, Vol. 20, No. S1. – P. 23-28. / Труды международного симпозиума по магнитооптической записи (MORIS'1996), Нордвикхут, Нидерланды, 1996.
4. Павлов В. В., Писарев Р. В., Кирилюк А., Расинг Т. Генерация второй оптической гармоники, индуцированная намагниченностью в тонких пленках ферритов-гранатов // Тезисы докладов XV Всероссийской школы семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (Москва, Россия, 1996) – С. 291-292.
5. Гриднев В. Н., Кричевцов Б. Б., Павлов В. В., Писарев Р. В. Нечетное по намагниченности невзаимное отражение света от литиевого феррита  $\text{LiFe}_5\text{O}_8$  // Письма в ЖЭТФ – 1997, Т. 65. – С. 65-70.
6. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Kirilyuk A., Rasing Th. Observation of a transversal nonlinear magneto-optical effect in thin magnetic garnet films // Phys. Rev. Lett. – 1997, Vol. 78. – P. 2004-2007.
7. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Kirilyuk A., Rasing Th. A spectroscopic study of the nonlinear magneto-optical response of garnets // J. Appl. Phys. – 1997, Vol. 81. – P. 4631-4633.

8. Гриднев В. Н., Кричевцов Б. Б., Павлов В. В., Писарев Р. В., Ржевский А. А. Эффекты пространственной дисперсии в магнитооптике // ФТТ – 1998, Т. 40. – Р. 946-948.
9. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Fröhlich D., Leute St. Nonlinear optical spectroscopy of the ferroelectric antiferromagnet  $YMnO_3$  // Ferroelectrics – 1998, Vol. 218. – Р. 21-26 // Труды 6 Японского-СНГ симпозиума по сегнетоэлектричеству (JCBSF-6) (Токио, Япония, 1998).
10. Fröhlich D., Leute St., Pavlov V. V., Pisarev R. V. Nonlinear optical spectroscopy of the two-order-parameter compound  $YMnO_3$  // Phys. Rev. Lett. – 1998, Vol. 81. – Р. 3239-3242.
11. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Fröhlich D., Leute St. Second-harmonic spectroscopy of the ferroelectric antiferromagnet  $YMnO_3$  // Proc. SPIE – 1999, Vol. 3732. – Р. 72-82 / Труды XVI международной конференции по когерентной и нелинейной оптике (КиНО'1998), Москва, Россия, 1998.
12. Fröhlich D., Leute St., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Kohn K. Determination of the magnetic structure of hexagonal manganites  $RMnO_3$  (  $R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb$ ) by second-harmonic spectroscopy // J. Appl. Phys. – 1999, Vol. 85. – Р. 4762-4764 / Труды 43 международной конференции по магнетизму и магнитным материалам (МММ'1998), Майами, Флорида, США, 1998.
13. Pavlov V. V., Tessier G., Malouin C., Georges P., Brun A., Renard D., Meyer P., Ferré J., Beauvillain P. Observation of magneto-optical second-harmonic generation with surface plasmon excitation in ultrathin Au/Co/Au films // Appl. Phys. Lett. – 1999, Vol. 75. – Р. 190-192.
14. Kirilyuk A., Pisarev R. V., Gridnev V. N., Pavlov V. V., Rasing Th. Nonlinear optics of magnetic crystals // J. Magn. Soc. Japan – 1999,

- Vol. 23. – P. 346-351.
15. Kirilyuk A., Rasing Th., Pavlov V. V., Pisarev R. V. Novel nonlienar magneto-optical effects // J. Magn. Soc. Jpn. – 1999, Vol. 23. S1 – P. 139.
  16. Banshchikov A. G., Kimel A. V., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Sokolov N. S., Rasing Th. Second harmonic generation probing of MnAs/Si(111) heterostructures. // Труды 7-ого Международного симпозиума "Наноструктуры: физика и технология", С.-Петербург, Россия, 1999, – С. 228-231.
  17. Banshchikov A. G., Kimel A. V., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Sokolov N. S., Rasing Th. Linear and nonlinear magneto-optical study of thin ferromagnetic MnAs films Grown on Si(111)// IEEE Trans. Magn. – 1999, Vol. 35. – P. 3127-3129 / Труды международной конференции по магнетикам (1999-IEEE INTERMAG'99), Кунгжу, Корея, 1999.
  18. Банщиков А. Г., Кимель А. В., Павлов В. В., Писарев Р. В., Соколов Н. С., Rasing Th. Генерация второй оптической гармоники и магнитооптический эффект Керра в гетероструктурах ферромагнетик-полупроводник CaF2/MnAs/Si(111) // ФТТ – 2000, Т. 42. – С. 884-892.
  19. Kirilyuk A., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Rasing Th. Asymmetry of second harmonic generation in magnetic thin films under circular optical excitation // Phys. Rev. B – 2000, Vol. 61. – P. R3796-R3799.
  20. Fiebig M., Fröhlich D., Kohn K., Leute St., Lottermoser Th., Pavlov V. V., Pisarev R. V. Determination of the magnetic symmetry of hexagonal manganites by second harmonic generation // Phys. Rev. Lett. – 2000, Vol. 84. – P. 5620-5623.
  21. Кимель А. В., Павлов В. В., Писарев Р. В., Гриднев В. Н., Ventivegna F., Rasing Th. Фемтосекундная динамика фотоиндуцированного маг-

- нитооптического эффекта Керра в гексаферите бария  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  // Сборник трудов XVII Международной школы-семинара "Новые магнитные материалы микроэлектроники" (Москва, Россия, 2000) – С. 242-247.
22. Gridnev V. N., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Kirilyuk A., Rasing Th. Second harmonic generation in anisotropic magnetic films // *Phys. Rev. B* – 2001, Vol. 63. – P. 1844071-1-11.
  23. Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser Th., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Weber H.-J. Second harmonic generation in the centrosymmetric antiferromagnet NiO // *Phys. Rev. Lett.* – 2001, Vol. 87. – P. 137202-1-4.
  24. Pavlov V. V., Ferré J., Meyer P., Tessier G., Georges P., Brun A., Beauvillain P., Mathet V. Linear and Nonlinear Magneto-Optical Studies of Pt/Co/Pt Thin Films // *J. Phys. Cond. Matt.* – 2001, Vol. 13. – P. 9867-9878.
  25. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser Th., Weber H.-J. Optical second harmonic generation in centrosymmetric antiferromagnet NiO // *Proc. SPIE* – 2002, Vol. 4766. – P. 238-247 / Труды XI феофиловского симпозиума по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Казань, Россия, 2001.
  26. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser Th. Magnetoelectric phenomena in nonlinear optics // *Ferroelectrics* – 2002, Vol. 279. – P. 93-109 / Труды IV международной конференции по явлениям магнитоэлектрических взаимодействий в кристаллах (MEIPIC-IV), Новгород, Россия, 2001.
  27. Pisarev R. V., Pavlov V. V., Fiebig M., Fröhlich D. Nonlinear magneto-optical spectroscopy of epitaxial garnet films // Тезисы 3-ей Тематиче-

- ской конференции по нелинейной оптике интерфейсов (НОРТИ'2001), Неймеген, Нидерланды, 2001.
28. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Fiebig M., Fröhlich D. Second and third harmonic spectroscopy of magnetic garnet films // Сборник материалов XV Международной конференции по когерентной и нелинейной оптике (КиНО'2001), Минск, Белоруссия, 2001.
  29. Pavlov V. V., Pisarev R. V., Fiebig M., Fröhlich D. Nonlinear optical spectroscopy of epitaxial magnetic garnet films // ФНТ (Физика низких температур) – 2002, Т. 28. – С. 733-738.
  30. Павлов В. В., Писарев Р. В., Fiebig M., Fröhlich D. Генерация оптических гармоник в эпитаксиальных пленках магнитных гранатов в области края фундаментального поглощения // ФТТ – 2003, Т. 45, В. 4. – С. 630-637.
  31. Fiebig M., Fröhlich D., Lottermoser Th., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Weber H.-J. Second harmonic generation of magnetic-dipole type in the centrosymmetric antiferromagnets NiO and KNiF<sub>3</sub> // J. Magn. Magn. Mater. – 2003, Vol. 258-259. – P. 110-113 / Труды Московского международного симпозиума по магнетизму (Москва, Россия, 2002).
  32. Fiebig M., Lottermoser Th., Pavlov V. V., Pisarev R. V. Magnetic second harmonic generation in centrosymmetric CoO, NiO and KNiF<sub>3</sub> // J. Appl. Phys. – 2003, Vol. 93. – P. 6900-6902.
  33. Калашникова А. М., Павлов В. В., Писарев Р. В., Безматерных Л. Н., Bayer M., Rasing Th. Линейная и нелинейная оптическая спектроскопия гадолиний-железистого бората GdFe<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> // Письма ЖЭТФ – 2004, Т. 80. – С. 339-343.
  34. Pavlov V. V., Kalashnikova A. M., Pisarev R. V., Sängner I., Yakovlev D. R., Bayer M. Second-harmonic generation in the magnetic semiconductor (Cd, Mn)Te // Специальный выпуск по нелинейной и

- интегральной магнитооптике (NIMO), J. Opt. Soc. Am. B – 2005, Vol. 22. – P. 168-175.
35. Fiebig M., Pavlov V. V., Pisarev R. V. Second harmonic generation as a novel tool for studying electronic and magnetic structures of crystals (обзор) // Специальный выпуск по нелинейной и интегральной магнитооптике (NIMO), J. Opt. Soc. Am. B – 2005, Vol. 22. – P. 96-118.
  36. Pisarev R. V., Pavlov V. V. Second harmonic generation as a novel tool for studying electronic and magnetic structures of solids // Тезисы Евро-азиатского симпозиума "Прогресс в магнетизме"(EASTMAG-2004) (Красноярск, Россия, 2004) – С. 221.
  37. Kalashnikova A. M., Pavlov V. V., Pisarev R. V., Bezmaternykh L. N., Linear and nonlinear optical studies of trigonal  $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$  // Тезисы Евро-азиатского симпозиума "Прогресс в магнетизме"(EASTMAG-2004) (Красноярск, Россия, 2004) – С. 236.
  38. Pavlov V. V., Kalashnikova A. M., Pisarev R. V., Sanger I., Yakovlev D. R., Bayer M. Magnetic-field-induced second-harmonic generation in semiconductor GaAs // Phys. Rev. Lett. – 2005, Vol. 94. – P. 157404-1-4.
  39. Sanger I., Yakovlev D. R., Pisarev R. V., Pavlov V. V., Bayer M., Karczewski G., Wojtowicz T., Kossut J. Spin and orbital quantization of electronic states as origins of second harmonic generation in semiconductors // Phys. Rev. Lett. – 2006, Vol. 96. – P. 117211-1-4.
  40. Sanger I., Pavlov V. V., Bayer M., Fiebig M. Distribution of antiferromagnetic spin and twin domains in NiO // Phys. Rev. B – 2006, Vol. 74. – P. 144401-1-9.
  41. Sanger I., Yakovlev D. R., Kaminski B., Pisarev R. V., Pavlov V. V., Bayer M. Orbital quantization of electronic states in a magnetic field as the

- origin of second-harmonic generation in diamagnetic semiconductors // Phys. Rev. B – 2006, Vol. 74. – P. 165208-1-17.
42. Pavlov V. V., Kalashnikova A. M., Pisarev R. V., Sanger I., Yakovlev D. R., Bayer M. Magneto-optical second-harmonic generation in semiconductors GaAs and CdTe // Proc. SPIE – 2006, Vol. 6259. – P. 625903-625912 / Труды Объединенной конференции по когерентной и нелинейной оптике / Лазерам, применениям и технологиям (ICONO/LAT 2005) (С.-Петербург, Россия, 2005).
43. Sanger I., Kaminski B., Yakovlev D. R., Pisarev R. V., Pavlov V. V., Bayer M., Karczewski G., Wojtowicz T., Kossut J. Spin and orbital quantization of electronic states as origins of second harmonic generation in semiconductors // Труды 14-ого Международного симпозиума "Наноструктуры: физика и технология", С.-Петербург, Россия, 2006, – С. 67-68.