

Взаимосвязь макро- и микроструктуры с нелинейно-оптическими свойствами кристаллов иодатов и титанатов

© Б.И. Кидяров, В.В. Атучин, Н.В. Первухина*

Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

* Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

E-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

Проведена систематизация нецентросимметричных (НЦС) кристаллов иодатов и титанатов и рассмотрены принципы дизайна новых нелинейно-оптических (НЛО) материалов путем выявления эмпирических взаимосвязей состав—структура—свойство. Показано, что на карте длин химических связей кристаллы НЦС простых и бинарных иодатов и титанатов располагаются внутри розетки из трех частично пересекающихся эллипсов. Для иодатов и титанатов установлены эмпирические зависимости НЛО-восприимчивости $\chi^{(2)}$ кристалла от длины кратчайшей химической связи металл—кислород L , имеющие максимумы при $L = 177$ и 180 pm (иодаты) и $L = 177$ и 188 pm (титанаты).

PACS: 42.70.Mp, 61.50.Ah, 61.66.Fn, 81.05.Zx

Число выявленных нецентросимметричных (НЦС) кристаллов непрерывно возрастает [1, 2]. Это позволяет на основе установления эмпирических взаимосвязей триады состав—структура—свойства для известных неорганических соединений проводить поиск новых перспективных НЦС-кристаллов, включая нелинейно-оптические (НЛО) материалы [3, 4]. Ранее было показано, что на плоскости длин химических связей элемент—кислород совокупность НЦС-бинарных оксидных кристаллов располагается внутри розетки из двух частично пересекающихся эллипсов „ацентричности“, а вся совокупность НЦС-тройных оксидных кристаллов (ТОК) находится внутри аналогичной розетки, образованной тремя частично пересекающимися эллипсами [3–5]. В результате анализа опубликованных к настоящему моменту экспериментальных данных по структуре и НЛО-свойствам многокомпонентных оксидов установлено, что НЦС-кристаллы, содержащие такие катионы, как V^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} или I^{5+} с характерной длиной кратчайшей оксидной связи в диапазоне $L \sim 167–195$ pm, имеют повышенную по сравнению с другими оксидами вероятность входить в составы соединений с высокой НЛО-восприимчивостью $\chi^{(2)}$ [3–6]. В настоящей работе аналогичный анализ проведен для ТОК, содержащих катионы Ti^{4+} или I^{5+} с целью выявления общих закономерностей и прогнозирования состава новых многокомпонентных оксидов с высокой $\chi^{(2)}$.

Многие титанаты, в частности такие сегнетоэлектрики, как $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и $KTiOPO_4$, характеризуются высокими значениями $\chi^{(2)}$ [1, 2]. Кристаллы семейства $KTiOPO_4$ в настоящее время широко применяются в практической нелинейной оптике для преобразования оптических частот в видимой и ближней ИК-областях спектра. Что касается иодатов, то после разработки эффективных методов выращивания крупных кристаллов $LiIO_3$ из растворов [7, 8] интерес к данному клас-

су нелинейно-оптических материалов заметно снизился из-за относительно невысокой химической стойкости кристаллов иодатов, приводящей при контакте с атмосферой к постепенной деградации оптических поверхностей. Однако в последние годы исследования соединений иодатов вновь активизировались, в первую очередь благодаря широкому диапазону прозрачности, свойственному безводным иодатам в ИК-области, простирающемуся вплоть до $\sim 12 \mu m$ [9]. В результате был обнаружен ряд новых простых и бинарных НЦС-иодатов, обладающих высокими нелинейными свойствами [10–16]. Таким образом, систематизация известных соединений и определение критериев поиска новых НЦС-иодатов весьма актуальна. Решение данной задачи путем сопоставления иодатов и титанатов представляется оптимальным, так как характерные длины оксидных связей $Ti-O$ и $I-O$ в кристаллах весьма близки.

Основу для анализа составила совокупность опубликованных к настоящему времени данных о кристаллической структуре НЦС-титанатов и иодатов, полученных методами рентгеновского или нейтронного анализа с фактором расходимости $R < 0.15$. Такой фактор расходимости обычно обеспечивает определение расстояний между атомами в кристаллической решетке с погрешностью < 1 pm. Число известных НЦС-титанатов и иодатов существенно различается и составляет ~ 150 и > 40 соответственно без учета твердых растворов. Основные кристаллохимические особенности НЦС-титанатов анализировались ранее [17, 18]. Химический состав бинарных титанатов и иодатов может быть описан обобщенными формулами $M_nM_mTi_pO_t$, $M_nE_mTi_pO_t$, $E_nE_mTi_pO_t$ и $M_nM_mI_pO_t$, $M_nE_mI_pO_t$ или $E_nE_mI_pO_t$, в которых типы дополнительных катионов E и M определяются соотношением $123 \text{ pm} < L(E-O) \leq 202 \text{ pm} < L(M-O)$, где $L(M/E-O)$ — длина кратчайшей оксидной связи. Указанные ограничения на длины связи L были определены ранее при анализе совокупности НЦС-бинарных окси-

Структура, длины оксидных связей L и НЛЮ-свойства кристаллов иодатов

№ n/n	Химическая формула	Симметрия	$L_1(M/E-O)$, pm	$L_2(M/E-O)$, pm	$L(I-O)$, pm	$\chi^{(2)}$, pm/V
1	KIO ₃ , 523 K	C_{3v}	303.2	303.2	177.5	24.7
2	RbIO ₃ , α	C_{3v}	310.5	310.5	180.8	~ 27
3	Cs[(VO) ₂ (IO ₃) ₃ O ₂]	C_{2v}	294	162	177.08	26
4	Rb[(VO) ₂ (IO ₃) ₃ O ₂]	C_{2v}	304	162	178.1	~ 26
5	NH ₄ [(VO) ₂ (IO ₃) ₃ O ₂]	C_{2v}	280	162	177.1	~ 26
6	RbMoO ₃ IO ₃ , 193 K	C_{2v}	289.4	171.2	181.1	23
7	CsMoO ₃ IO ₃ , 193 K	C_{2v}	298.4	171.0	179.9	23
8	NH ₄ IO ₃	C_{2v}	286	286	176.5	12.3
9	La(IO ₃) ₃	C_s	241.6	241.6	177.3	15.2
10	NaYI ₄ O ₁₂	C_s	234	227.4	178.8	11
11	CsIO ₃	C_s	311.0	311.0	181.0	12.3
12	LiIO ₃ , α	C_6	208.1	208.1	180.8	13.7
13	Mg(IO ₃) ₂ , α	C_6	192.3	192.3	179.0	13.7
14	Al(IO ₃) ₃	C_6	189.4	189.4	178.3	13.7
15	Ga(IO ₃) ₃	C_6	196.0	196.0	178.3	14
16	In(IO ₃) ₃ , α	C_6	213.6	213.6	177.8	13.7
17	NdMoO ₂ (IO ₃) ₄ (OH)	C_2	237.8	172	181	~ 20
18	SmMoO ₂ (IO ₃) ₄ (OH)	C_2	234.4	171.8	178.9	~ 20
19	EuMoO ₂ (IO ₃) ₄ (OH)	C_2	234	171.8	178.9	~ 20
20	Hg(IO ₃) ₂ , β	C_2	223	223	180	14
21	Zn(IO ₃) ₂	C_2	201	201	171	13.7
22	KIO ₃	C_1	272.0	272.0	172.1	15

дов [3]. В качестве примера в таблице представлены известные экспериментальные данные для 22 кристаллов иодатов, в которых $\chi^{(2)} \geq 11$ pm/V. Такие значения параметра $\chi^{(2)}$ наблюдаются как для простых, так и для бинарных иодатов. В таблице бинарные иодаты описываются двумя различными длинами кратчайших оксидных связей $L_1(M/E-O)$ и $L_2(M/E-O)$, каждая из которых относится к двум различным дополнительным катионам, входящим в состав тройного оксида. Кроме того, выполняется соотношение $L_1(M/E-O) > L_2(M/E-O)$, позволяющее выделять различные типы дополнительных катионов. Величина $L(I-O)$ характеризует кратчайшую длину связи I-O. Очевидно, что такое представление может быть распространено и на простые иодаты, содержащие только один дополнительный катион, при выполнении соотношения $L_1(M/E-O) = L_2(M/E-O)$. Для значительной части иодатов известна только величина $\chi^{(2)}$, оцененная порошковым методом [19]. Для единообразия те иодаты, для которых на монокристаллах измерены компоненты тензора $\chi^{(2)}$, в таблице представлены максимальной компонентой данного тензора. Содержащиеся в таблице данные показывают, что в настоящее время известно достаточно большое число иодатов с высокими $\chi^{(2)}$, что подтверждает перспективность данного класса оксидов для дальнейшего поиска НЛЮ-материалов.

Для наглядности известные НЦС-титанаты и иодаты могут быть представлены на плоскости длин химической связи. На рис.1 на плоскости длин $L(M/E-O)$ представлена розетка из трех эллипсов „ацентрично-

сти“, содержащая кристаллы НЦС-титанатов семи полярных и семи неполярных классов симметрии [17]. На данной диаграмме каждый бинарный титанат представлен двумя точками, симметричными относительно биссектрисы координатного угла. Такой метод построе-

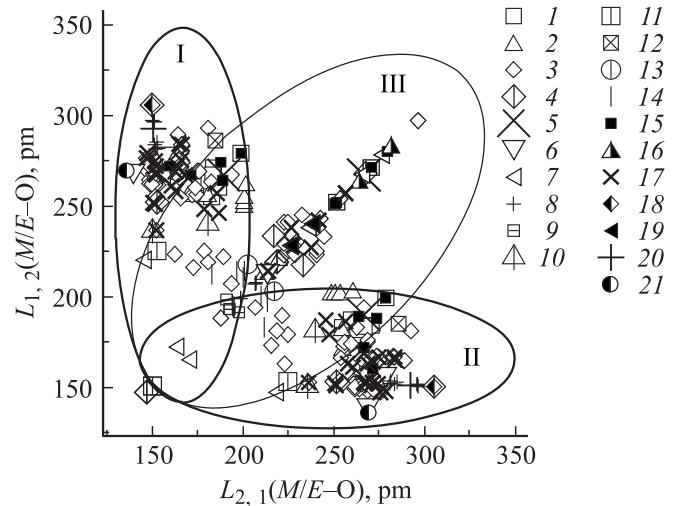


Рис. 1. Эллипсы „ацентричности“ для кристаллов титанатов. 1–14 — кристаллы, имеющие неизмеримую величину $\chi^{(2)} < 0.04$ pm/V и следующую симметрию: 1 — C_{4v} , 2 — C_{3v} , 3 — C_{2v} , 4 — C_s , 5 — C_4 , 6 — C_3 , 7 — C_2 , 8 — T , 9 — D_4 , 10 — D_3 , 11 — D_2 , 12 — T_d , 13 — D_{3h} , 14 — O ; 15–21 — кристаллы с высокой и умеренной величиной $\chi^{(2)}$: 15 — C_{4v} , 16 — C_{3v} , 17 — C_{2v} , 18 — C_s , 19 — C_2 , 20 — T , 21 — D_{3h} .

ния обусловлен тем, что физически обоснованного критерия выбора вертикальной координаты из набора длин связи (L_1, L_2), характеризующего избранный бинарный титанат, не существует. По данной причине каждому бинарному титанату на диаграмме соответствуют две точки с координатами (L_1, L_2) и (L_2, L_1). Соответственно эллипсы I и II симметричны относительно биссектрисы координатного угла. При таком построении все простые титанаты лежат на указанной биссектрисе, являющейся осью симметрии для эллипса III. Видно, что НЦС-титанаты на поле розетки эллипсов расположены весьма неравномерно. При этом кристаллы с $\chi^{(2)} > 0.05$ pm/V относятся к пяти полярным и двум неполярным классам симметрии, а кристаллы $\chi^{(2)} > 5$ pm/V принадлежат классам симметрии C_{4v}, C_{2v}, D_{3h} или T . Такие кристаллы располагаются преимущественно вне пересекающейся части эллипсов („луковицы“) и имеют состав $M_n E_m T_i P O_t$ или $M_n M_m T_i P O_t$. Центральный большой эллипс III заполнен титанатами состава $M_n M_m T_i P O_t$, в то время как кристаллы типа $M_n E_m T_i P O_t$ полностью располагаются в вертикальном I и горизонтальном II эллипсах. Кристаллы состава $E_n E_m T_i P O_t$ находятся в „луковице“. Только два НЦС-титаната с неизмеримым уровнем $\chi^{(2)}$ лежат на биссектрисе вне эллипсов I–III. Все титанаты, расположенные вне поля, покрываемого эллипсами розетки, являются centrosymmetrichnymi. Только один неполярный кристалл $Va_3 Ti_3 O_6 (VO_3)_2$, относящийся к классу D_{3h} , имеет относительно высокое значение $\chi^{(2)} \leq 28$ pm/V [3]. Он располагается вне эллипса III вблизи левой (нижней) границы эллипса I (II). В правой части эллипса I вблизи границы с эллипсом III располагаются тетрагональные кристаллы титанатов-ниобатов $Pb_6 Ti_2 Nb_8 O_{30}$ с $\chi^{(2)} \geq 20$ –28 pm/V. Только два простых титаната с $\chi^{(2)} > 20$ pm/V, а именно $VaTiO_3$ и $PbTiO_3$ находятся в эллипсе III, но вне эллипсов I, II. Таким образом, оптимальный поиск титанатов с высокими значениями $\chi^{(2)}$ может осуществляться среди составов $M_n E_m T_i P O_t$ и $M_n M_m T_i P O_t$.

На рис. 2 показана аналогичная розетка эллипсов „ацентричности“ для кристаллов иодатов. В ней можно выделить пять характерных областей, содержащих кристаллы с различным уровнем $\chi^{(2)}$. Область *a* — „луковица“, содержащая НЦС-кристаллы с умеренным уровнем $\chi^{(2)}$ ($Al(IO_3)_3, \alpha-Mg(IO_3)_2, Ga(IO_3)_3$). Область *b* — поле боковых эллипсов I и II вне „луковицы“, но пересекающееся с эллипсом III. Это поле содержит кристаллы с высокой величиной $\chi^{(2)}$ ($NdMoO_2(IO_3)_4(OH), SmMoO_2(IO_3)_4(OH), EuMoO_2(IO_3)_4(OH)$). Область *c* — поле эллипса III вне эллипсов I и II. Эта область содержит кристаллы с умеренной и высокой величиной $\chi^{(2)}$ ($\alpha-RbIO_3, \alpha-KIO_3, La(IO_3)_3, \alpha-LiIO_3, NaYl_4O_{12}, NH_4IO_3, CsIO_3, \alpha-In(IO_3)_3, Zn(IO_3)_2, \beta-Hg(IO_3)_2$). Область *d* — поле эллипсов I и II вне луковицы, не пересекающееся с эллипсом III. Эта часть плоскости содержит кристаллы с высоким или умеренным уровнем $\chi^{(2)}$ ($Cs[(VO)_2(IO_3)_3O_2], Rb[(VO)_2(IO_3)_3O_2]$,

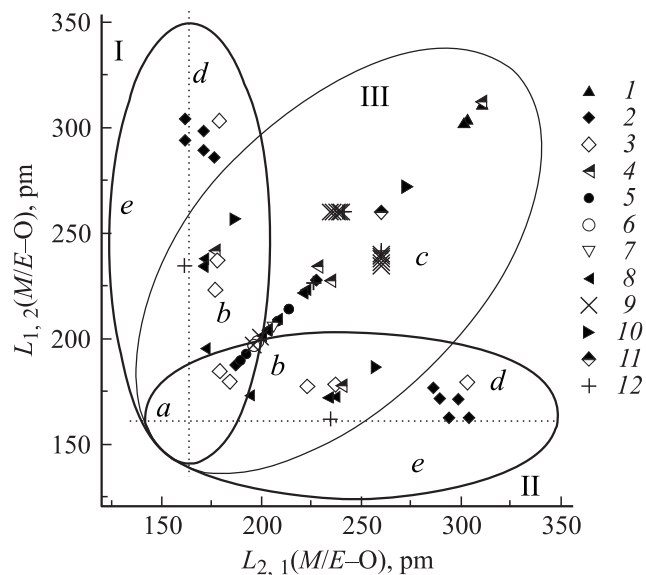


Рис. 2. Эллипсы „ацентричности“ для кристаллов иодатов. 1, 2, 4, 5, 8, 10, 11 — кристаллы с высоким уровнем $\chi^{(2)}$, 3, 6, 7, 9, 12 — кристаллы с величиной $0.05 < \chi^{(2)} < 0.5$ pm/V. 1 — C_{3v} , 2, 3 — C_{2v} , 4 — C_s , 5, 6 — C_6 , 7 — C_3 , 8, 9 — C_2 , 10 — C_1 , 11, 12 — D_2 .

$NH_4[(VO)_2(IO_3)_3O_2], RbMoO_3IO_3, CsMoO_3IO_3$). Область *e* — левая часть эллипса I и нижняя часть эллипса II. Эти части розетки пока пусты, поскольку НЦС-кристаллы фосфатов, нитратов и карбонатов, содержащие группы $(IO_3)^+$, пока неизвестны. Такие кристаллы, однако, могут иметь только умеренную величину $\chi^{(2)}$, так как данный сектор оксидных розеток для всех рассмотренных катионов не содержит соединений с высокой $\chi^{(2)}$. Аналогично титанатам оптимальный поиск иодатов с высокими значениями $\chi^{(2)}$ может осуществляться среди составов $M_n E_m I_p O_t$ и $M_n M_m I_p O_t$. Особенно перспективны секторы *b–d* на рис. 2; в частности, сектор *b* включает такие катионы, как $Ti^{4+}, Zr^{4+}, Hf^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$, различающиеся высокой электронной поляризуемостью в оксидах.

На рис. 3 показаны верхние огибающие линии нечеткой зависимости $\chi^{(2)}$ от $L(I, Ti-O)$. Эти кривые имеют несколько максимумов, относящихся к полярным кристаллам. Кривая 1 имеет два четких максимума, определяемых кристаллами KIO_3 (C_{3v}), $RbIO_3$ (C_{3v}), $RbMoO_3IO_3$ (C_{2v}), $CsMoO_3IO_3$ (C_{2v}), $La(IO_3)_3$ (C_s) и $Zn(IO_3)_2$ (C_2). Кроме того, наблюдается подъем $\chi^{(2)}$ в кристаллах с относительно короткими длинами $L(I-O)$, однако очертания этого максимума пока неясны. Два широких максимума для титанатов относятся к $PbTiO_3$ (C_{4v}), $Pb_6Ti_2Nb_8O_{30}$ (C_{4v}) и $Va_3Ti_3O_6(VO_3)_2$ (D_{3h}). Кроме того, высокий уровень $\chi^{(2)} > 10$ pm/V имеют несколько титанат-фосфатов и титанат-арсенатов семейства КТР ($KTiOPO_4$) с симметрией C_{2v} . Недавно было показано, что незначительное легирование КТР цирконием (до 0.3–0.5 wt.% ZrO_2) практически удваивает

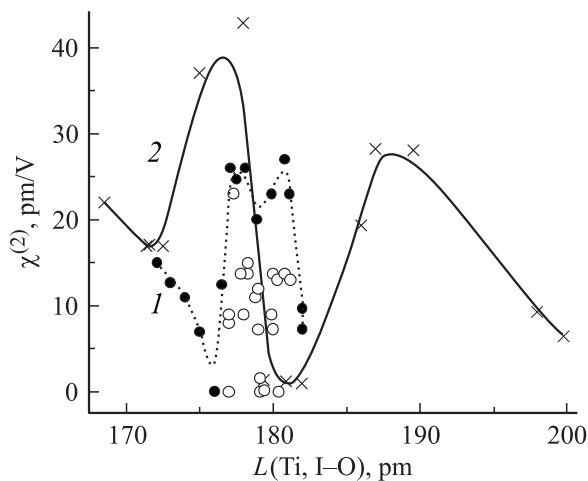


Рис. 3. Верхние огибающие зависимостей $\chi^{(2)}$ от $L(\text{Ti}, \text{I}-\text{O})$ для иодатов (1) и титанатов (2). Темные точки — иодаты, определяющие огибающую, светлые — остальные иодаты.

величину $\chi^{(2)}$ этих кристаллов [20]. Действительно, некоторое увеличение длины связи $L(\text{Ti}-\text{O})$ при легировании переводит кристалл Zr: КТР ближе к максимуму для титанатов при $L \sim 177$ pm. Интересной особенностью кривых 1 и 2 является то, что обе они имеют максимумы при $L(\text{I}, \text{Ti}-\text{O}) \sim 177$ pm. Это указывает на возможность получения высоких значений $\chi^{(2)}$ в кристаллах, содержащих одновременно катионы Ti^{4+} и I^{5+} . Предполагается, что НЦС-кристаллы тройных оксидов типа $\text{M}_2\text{Ti}(\text{IO}_3)_6$ и другие ТОК, содержащие ионы Ti^{4+} и I^{5+} с длиной связи $L(\text{I}/\text{Ti}-\text{O}) \sim 177$ pm, также могут иметь высокий уровень $\chi^{(2)}$ [21,22]. Ранее нами были синтезированы новые НЛО-кристаллы иодатов: $\text{LiBa}_2(\text{IO}_3)_5$, $\text{NaBa}_2(\text{IO}_3)_5$, $\text{BaPb}(\text{IO}_3)_4$, $\text{SrPb}(\text{IO}_3)_4$ [22]. Величина $\chi^{(2)}$ перечисленных кристаллов составляет $\sim 10-12$ pm/V. Эти ТОК иодаты являются полными химическими и структурными аналогами известных НЛО-кристаллов ниобатов: $\text{BaSrNb}_4\text{O}_{12}$ (C_{4v}), $\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (C_{2v}, C_{4v}), $\text{LiBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ (C_{4v}), что может рассматриваться как подтверждение возможности поиска новых НЦС-оксидов путем сопоставления кристаллохимических особенностей ТОК, относящихся к различным химическим классам [23].

Список литературы

- [1] P.S. Halasyamani, K.R. Poeppelmeier. *Chem. Mater.* **10**, 2753 (1998).
- [2] D.N. Nikogosyan. *Nonlinear optical crystals. A complete survey.* Springer-Verlag, Berlin (2005). 427 p.
- [3] V.V. Atuchin, B.I. Kidyarov, N.V. Pervukhina. *Comput. Mater. Sci.* **30**, 411 (2004).
- [4] V.V. Atuchin, B.I. Kidyarov, N.V. Pervukhina. *J. Cryst. Growth* **275**, e1941 (2005).
- [5] V.V. Atuchin, B.I. Kidyarov, N.V. Pervukhina. *Ceram. Int.* **30**, 7, 2005 (2004).

- [6] B.I. Kidyarov, V.V. Atuchin, N.V. Pervukhina. *Proc. of the Second Int. Forum on Strategic Techn. (IFOST-2007).* Ulanbaatar, Mongolia (2007). P. 517.
- [7] Б.И. Кидяров, П.Л. Митницкий. *Кристаллография* **22**, 5, 1113 (1977).
- [8] K.I. Avdienko, B.I. Kidyarov, D.V. Sheloput. *J. Cryst. Growth* **42**, 228 (1977).
- [9] D. Phanon, A. Mosset, I. Gautier-Luneau. *J. Mater. Chem.* **17**, 11, 1123 (2007).
- [10] R.E. Sykora, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, T.E. Albrecht-Schmitt. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 9, 1951 (2002).
- [11] R.E. Sykora, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, D.M. Wells, T.E. Albrecht-Schmitt. *Chem. Mater.* **14**, 2741 (2002).
- [12] D. Phanon, B. Bentría, D. Benbental, A. Mosset, I. Gautier-Luneau. *Solid State Sci.* **8**, 1466 (2006).
- [13] C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, Y. Lambert, R. Le Dantee. *J. Alloys Comp.* **416**, 1-2, 261 (2006).
- [14] D. Phanon, B. Bentría, E. Jeanneau, D. Benbental, A. Mosset, I. Gautier-Luneau. *Z. Krist.* **221**, 635 (2006).
- [15] Xuean Chen, Li Zhang, Xinan Chang, Haiping Xue, Hegui Zang, Weiqiang Xiao, Xuemei Song, Hui Yan. *J. Alloys Comp.* **428**, 1-2, 54 (2007).
- [16] Xiaomin Liu, Guanghua Li, Yawei Hu, Ming Yang, Xianggui Kong, Shouhua Feng. *Cryst. Growth Design* **8**, 7, 2453 (2008).
- [17] Б.И. Кидяров, В.В. Атучин, Н.В. Первухина. *Фундам. пробл. соврем. материаловедения* **2**, 2, 9 (2005).
- [18] A.S. Korotkov, V.V. Atuchin. *Mater. Res. Bull.* **41**, 10, 1861 (2006).
- [19] S.K. Kurtz, T.T. Perry. *J. Appl. Phys.* **39**, 3798 (1968).
- [20] В.И. Воронкова, В.К. Яновский, И.В. Леонтьев, Е.И. Агапова, Е.П. Харитонова, С.Ю. Стефанович, С.А. Зверьков. *Неорган. материалы* **40**, 12, 1505 (2004).
- [21] Я.Г. Горощенко. *Химия титана.* Наук. думка, Киев (1970). 408 с.
- [22] B.I. Kidyarov, E.V. Pestryakov. *Proc. SPIE.* **373**, 382 (1999).
- [23] Ю.С. Кузьминов. *Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением.* Наука, М. (1982). 400 с.