

УДК 548.0 : 535

ГЕНЕРАЦИЯ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПОРОШКАХ ЧИСТОГО И ЛЕГИРОВАННОГО НИТРАТА КАЛИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 25–160 °С

Б. И. Кидяров¹, В. И. Ковалевский², В. К. Малиновский²,
А. М. Пугачев², А. Ф. Рожков³

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

²Институт автоматизации и электрометрии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 1

³Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Коптюга, 5

E-mail: apg@iae.nsk.su

Исучена температурная зависимость интенсивности генерации второй гармоники лазерного излучения с $\lambda = 1,064$ мкм в различных порошках особо чистого нитрата калия. Порошки получены из кристаллов, выращенных в водно-солевой системе $\text{KNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$. Показано, что из чистых растворов кристаллизуется центросимметричная фаза, а при добавлении $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в раствор появляются нецентросимметричные фазы KNO_3 или двойной соли $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Выявлено, что при охлаждении кристаллов от температуры 160 °С в образцах наблюдаются сегнетоэлектрический фазовый переход и гистерезисная релаксационная зависимость нелинейного оптического отклика, обусловленная способом приготовления образцов.

Ключевые слова: нитрат калия, рост кристаллов, сегнетоэлектрический фазовый переход, генерация второй гармоники.

Введение. Нецентросимметричные (НЦС) оксидные кристаллы представляют большой интерес для оптоэлектроники, поскольку обладают комплексом пьезоэлектрических, нелинейно-оптических и электрооптических свойств, сегнетоэлектрической (СЭ) памятью и оптической активностью [1, 2]. Поэтому в настоящее время актуальным является как поиск новых НЦС-кристаллов, так и выбор различных способов модифицирования их свойств. В последние годы проводятся исследования влияния условий выращивания кристаллов нитрата калия (группа симметрии D_{2h}), в частности влияния катион-анионного легирования, на образование сегнетоэлектрической фазы, диэлектрическую проницаемость и нелинейно-оптический отклик смешанных кристаллов $(\text{KNO}_3)_{1-x} \cdot (\text{NaNO}_2)_x$ [3, 4]. Подобные исследования важны, поскольку позволяют на относительно простой системе изучить влияние условий роста на свойства водорастворимых кристаллов, которые являются перспективным объектом для практического применения. Образование непрерывного ряда твёрдых растворов, обладающих НЦС и центросимметричной (ЦС) кристаллической структурой, известно также в системах $\text{KNO}_3\text{—NaNO}_3$, $\text{KNO}_3\text{—RbNO}_3$, $\text{KNO}_3\text{—NH}_4\text{NO}_3$ [5, 6]. При нагреве чистого KNO_3 от комнатной температуры до 128–130 °С происходит реконструктивный фазовый переход $D_{2h} \rightarrow D_{3d}$, а при охлаждении центросимметричной тригональной фазы D_{3d} всегда наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход в полярную тригональную фазу $D_{3d} \rightarrow C_{3v}$ [7, 8]. В [4] показано, что в твёрдых растворах $(\text{KNO}_3)_{1-x} \cdot (\text{NaNO}_2)_x$ ширина температурного интервала существования СЭ-фазы зависит от состава исходных растворов. В настоящее время совершенные монокристаллы KNO_3 макроскопических размеров, находящиеся в СЭ-фазе при комнатной температуре, ещё не получены.

Целью данной работы является исследование влияния особенностей выращивания монокристаллов нитрата калия на величину температурного интервала, в котором существует СЭ-фаза.

1. Образцы и методика эксперимента. 1.1. *Образцы.* Для приготовления исходных растворов использовались реактивы KNO_3 марки ОСЧ 7-4, $\text{Ba}(\text{Cl}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ марки ХЧ. Кристаллы выращивались в кристаллизаторах методом охлаждения от 50 до 25 °С со скоростью 0,1–0,3 град/сутки. Температура устанавливалась и поддерживалась с точностью $\pm 0,005$ °С с помощью регулятора «Евро-Терм». Осуществлялось перемешивание насыщенных растворов, приготовленных в дважды дистиллированной воде. Использовались кристаллы, выращенные из различных добавок, помещённых в водно-солевой раствор, а также исходные реактивы KNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и фазы, осаждённые из растворов (эвтоника). Характеристики образцов и добавки, применяемые при выращивании кристаллов, приведены в таблице. Исследуемые кристаллы размалывались в агатовой ступке и просеивались через сито с ячейками размером 50 мкм.

1.2. *Регистрация сегнетоэлектрического фазового перехода.* Для регистрации появления НЦС-фазы применялся метод генерации второй гармоники (ВГ) лазерного излучения. Метод основан на том, что в ЦС-фазе в кристалле сигнал ВГ равен нулю, а в НЦС-фазе появляется нелинейный отклик, пропорциональный квадрату спонтанной поляризации [9, 10]. Абсолютная величина сигнала зависит от соблюдения условий синхронизма, зависящих, в свою очередь, от температуры. Для того чтобы изменения условий синхронизма не влияли на суммарный сигнал, для регистрации сигнала ВГ использовался метод, описанный в работе [11]. В этой методике кристалл представлен в виде порошка, где каждая гранула является монокристаллической фазой или поликристаллом (см. разд. 1.1). При этом фазы световых волн, генерируемых в каждой грануле, различны, а суммарный сигнал ВГ от всего образца равен сумме интенсивностей, генерируемых в каждой грануле.

В качестве источника излучения использовался импульсно-периодический Nd-лазер с длиной волны 1,064 нм, средняя мощность 100 мВт, частота повторения 1000 Гц, длительность импульса 0,6 нс. Сфокусированный лазерный пучок направлялся на образец, помещённый в термостат. Исследуемый сигнал ВГ (длина волны 532 нм) собирался в па-

№ образца	Образец	Добавка в раствор	Весовой процент добавки
1	Кристалл KNO_3	без добавок	—
2	Кристаллы KNO_3	$\text{Ba}(\text{Cl}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,1
3	Кристалл KNO_3	к раствору № 2 добавлен $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,1
4	Кристалл KNO_3	к раствору № 2 добавлен $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,2
5	Кристалл KNO_3	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	0,1
6	Исходный реактив $\text{KNO}_3(\text{NO}_3)_2$	—	—
7	Реактив KNO_3 , эвтонический осадок	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	без контроля
8	Реактив $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	—	—
9	Дефектный KNO_3	—	—

раллельный пучок и фокусировался на щель монохроматора. Сигнал ВГ на длине волны 532 нм, имеющий спектральную ширину, определяемую разрешением монохроматора, отделялся от относительно широкополосного сигнала, обусловленного люминесценцией или тепловым излучением. Для количественной оценки все измеряемые величины сигнала ВГ нормировались на сигнал от порошка кристаллического кварца.

2. Экспериментальные результаты. 2.1. *Особенности роста кристаллов в зависимости от состава исходного раствора.* Кристаллы, выращенные из чистых растворов, а также полученные при введении в раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (ромбическая фаза и симметрия D_{2h}), были большей частью непрозрачные (с включениями растворителя). Концентрация нитрата бария в растворе составляла $\sim 1\text{--}2$ г/л и более вплоть до получения эвтонического осадка [7, 12]. Как отмечено в [7], вблизи внешних пирамидальных и призматических граней кристаллы были прозрачные, а кроме кристаллов ромбической формы образовывались кристаллы KNO_3 гексагональной или гексагонально-уплощённой призматической формы. Для исследований, проведённых в данной работе, выбраны кристаллы только ромбической формы. Композитный эвтонический осадок из смеси KNO_3 и двойной соли 2KNO_3 представлял собой набор микрокристаллов белого цвета. В [7] в подобном осадке наблюдалась эффективная генерация ВГ излучения лазера с $\lambda = 1,064$ мкм. Добавление в исходный раствор KNO_3 хлорида бария ($\text{Ba}(\text{Cl}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) с концентрацией 1–2 г/л способствует росту совершенных прозрачных ромбических и гексагональных кристаллов $\text{KNO}_3 (D_{2h})$. При дополнительном введении в раствор 1–2 г нитрата бария ацентричные фазы при комнатной температуре не образуются.

Кристаллы KNO_3 в центросимметричной ромбической фазе прозрачны в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. На рис. 1 показан спектр пропускания пластинки кристалла KNO_3 толщиной 4 мм, измеренный на спектрофотометре "Hitachi-2500".

2.2. *Генерация второй гармоники и температурный интервал существования сегнетоэлектрической фазы.* На рис. 2 приведены результаты измерений сигнала ВГ порошков, полученных из кристаллов, представленных в таблице. Кристаллы нагревались до температуры 160 °С, а затем охлаждались до комнатной температуры. При нагревании сигнал ВГ практически равен нулю во всех образцах, что свидетельствует об отсутствии СЭ-фазы. Исключение составляет образец 7 (эвтонический осадок — кривая 7' на рис. 2, с).

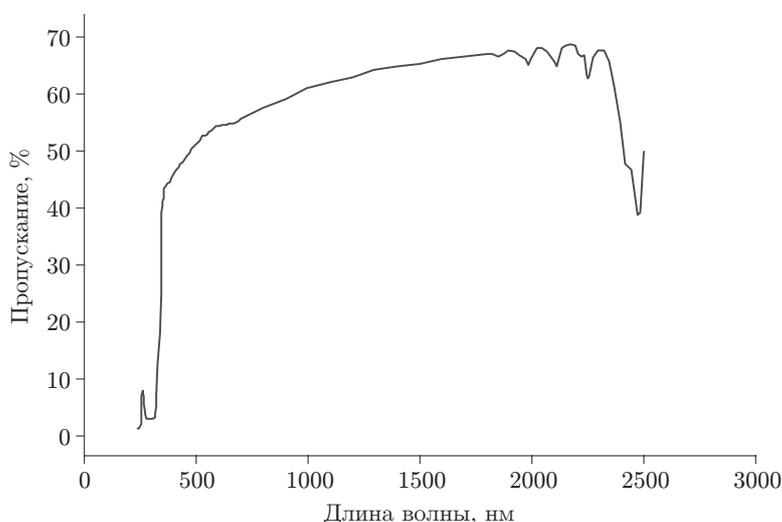


Рис. 1. Оптическое пропускание пластинчатого кристалла селитры толщиной 4 мм при температуре 22 °С (симметрия D_{2h})

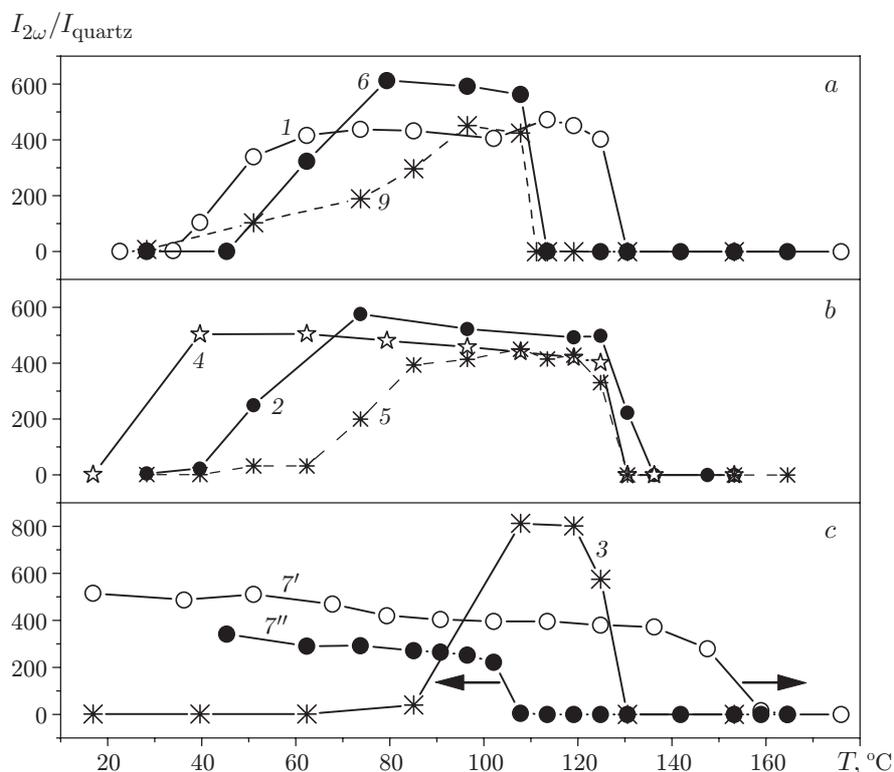


Рис. 2. Температурные зависимости сигнала ВГ при охлаждении, нормированные на сигнал ВГ от порошка кристаллического кварца. Цифры обозначают номер образца в таблице. Для образца 7 кривая 7' — нагрев, а 7'' — охлаждение

В образце 8 исходного реактива $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ сигнал ВГ не появлялся ни при нагреве, ни при охлаждении, поскольку этот кубический кристалл находится в ЦС-фазе минерала нитробарита $T_h^6(Pa3)$ либо НЦС-структуре $T^4, P2_13$ [3].

При охлаждении от 130 до 108 °С сигнал ВГ резко увеличивается (в зависимости от образца), что свидетельствует о переходе кристалла из тригональной ЦС-фазы D_{3d} в полярную тригональную СЭ-фазу C_{3v} [5]. Уменьшение сигнала ВГ (и соответственно спонтанной поляризации) при дальнейшем охлаждении свидетельствует о том, что тригональная СЭ-фаза C_{3v} исчезает, причём температурная зависимость ВГ и интервал температур существования этой фазы обусловлены типом образца.

Базовый кристалл KNO_3 (см. таблицу, образец 1) имеет интервал существования СЭ-фазы $\sim(40\text{--}130\text{ }^\circ\text{C})$ (рис. 2, а, кривая 1), в то время как в исходном реактиве этот интервал составляет 50–110 °С (кривая 6). Для дефектного кристалла, имеющего включения растворителя, интервал такой же, сигнал ВГ в СЭ-фазе существенно меньше по величине (см. рис. 2, а, кривая 9). Введение в исходный раствор селитры реактива $\text{Ba}(\text{Cl}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не изменило этот интервал (рис. 2, б, кривая 2) по сравнению с базовым кристаллом 1. Однако совместное введение в раствор $\text{Ba}(\text{Cl}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ резко сократило температурный интервал существования СЭ-фазы до 85–130 °С (см. рис. 2, б, кривая 3). Наиболее широкий температурный интервал (20–130 °С) наблюдается при введении в раствор KNO_3 реактива $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в концентрации, превышающей 2 г/л (см. рис. 2, б, кривая 4).

Интересно, что непрозрачный эвтонический осадок в системе $\text{KNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$ всегда имеет на кривой нагрева СЭ-фазу в температурном интервале от комнатной (20 °С) до $\sim 160\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 2, с, кривая 7'), в то время как на кривой охлаждения от 160 °С наблюдается сужение этого интервала до 65–108 °С (см. рис. 2, с, кривая 7'').

3. Обсуждение результатов. Проведённые исследования влияния условий роста на нелинейно-оптический отклик монокристаллов нитрата калия в интервале 25–160 °С показали, что температурный интервал существования СЭ-фазы KNO_3 зависит от содержания примесей в растворе водно-солевой системы $\text{KNO}_3\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2\text{—H}_2\text{O}$. Во всех исследованных образцах при нагреве от комнатной температуры до 160 °С сигнал ВГ отсутствует. При температуре выше 130 °С происходит реконструктивный фазовый переход $D_{2h} \rightarrow D_{3d}$. Последующее охлаждение приводит к переходу из тригональной ЦС-фазы D_{3d} в полярную тригональную СЭ-фазу $D_{3d} \rightarrow C_{3v}$. Этот переход входит в полный список фазовых СЭ-переходов по Аизу [13]. В то же время медленное фазовое превращение $C_{3v} \rightarrow D_{2h}$, наблюдаемое при охлаждении вплоть до комнатной температуры, в указанный список не входит [13, 14]. Исключение составляет эвтонический осадок (см. таблицу, образец 7), состоящий из кристаллов бинарного соединения $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, в котором СЭ-фаза присутствует при комнатной температуре. В настоящее время качественные монокристаллы из кристаллов $2\text{KNO}_3 \cdot \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ вырастить не удалось. Тем не менее именно при наличии этой фазы интервал существования СЭ-фазы KNO_3 повысился от комнатной температуры до ~ 160 °С. Из данных, приведённых на рис. 2, *b*, следует, что наибольший температурный диапазон, в котором существует сегнетоэлектрическая фаза в кристалле KNO_3 , получен для образца 4, выращенного из раствора KNO_3 с добавками 0,1 вес. % $\text{Ba}(\text{Cl}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,2 вес. % $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

Заключение. Поскольку максимальный температурный диапазон, где проявляется сегнетоэлектрическая фаза, наблюдается для раствора KNO_3 с добавками 0,1 вес. % $\text{Ba}(\text{Cl}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,2 вес. % $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, то для расширения температурного интервала существования СЭ-фазы представляется необходимым увеличение концентрации примеси $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в растворе вплоть до выпадения эвтонического осадка. Для получения в KNO_3 устойчивой СЭ-фазы требуются более совершенные объёмные монокристаллы. Для практической реализации этой задачи необходимо дальнейшее изучение кристаллизации KNO_3 из многокомпонентных растворов.

Авторы благодарят канд. физ.-мат. наук В. А. Смирнова и канд. физ.-мат. наук И. А. Карташова за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рез И. С., Поплавко Ю. М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь. 1989. 288 с.
2. Кидяров Б. И. Механизм, кинетика образования и выращивание нелинейных кристаллов для оптоэлектроники: Автореф. дис. . . д-ра физ.-мат. наук. Новосибирск, 2011. 40 с.
3. Штрунц Х. Минералогические таблицы: Пер. с нем. М.: Госгортехиздат, 1962. 532 с.
4. Милинский А. Ю., Иванюк Ю. О., Барышников С. В. Стабилизация сегнетоэлектрической фазы KNO_3 в твёрдых растворах $(\text{KNO}_3)_{1-x} \cdot (\text{NaNO}_2)_x$ // Изв. Самар. науч. центра РАН. Сер. Физика и электроника. 2012. 14, № 4-1. С. 141–147.
5. Parsonage N. G., Staveley L. A. K. Disorder in Crystals. Oxford: Clarendon Press, 1978. Vol. 1. 434 p.
6. Насиров Э. В., Асадов Ю. Г. Кинетика полиморфного II \rightarrow III-превращения в твердых растворах системы $\text{KNO}_3\text{—RbNO}_3$ // Неорганические материалы. 2010. 46, № 8. С. 986–989.
7. Кидяров Б. И., Карташов И. А., Рожков А. Ф. Оптические свойства и рост ромбических и тригональных кристаллов нитрата калия // Матер. XI Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы электронного приборостроения» (АПЭП-2012). Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2012. Т. 5. С. 51–53.

8. **Baryshnikov S. V., Charnaya E. V., Milinskiy A. Yu. et al.** Stabilization of ferroelectricity in KNO_3 embedded into MCM-41 molecular sieves // *Physica B*. 2010. **405**, Is. 16. P. 3299–3302.
9. **Лайнс М. Е., Гласс А. М.** Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
10. **Vogt H.** Study of structural phase transitions by techniques of nonlinear optics // *Appl. Phys.* 1974. **5**, N 2. P. 85–96.
11. **Kutrz S. K., Perry T. T.** A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials // *Journ. Appl. Phys.* 1968. **39**, N 8. P. 3798–3813.
12. **Проценко П. И., Разумовская О. Н., Брыкова Н. А.** Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем. М.: Химия, 1971. 272 с.
13. **Aizu K.** Possible species of «ferroelastic» crystals and simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals // *Journ. Phys. Soc. Japan*. 1969. **27**, N 2. P. 387–396.
14. **Кидяров Б. И.** Фазовые переходы по «Аизу» и генезис нанокристаллов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2005. **3**, № 2. С. 87–90.

Поступила в редакцию 1 февраля 2013 г.
