

Посвящается памяти Б.Н. Гречушникова

КВАДРАТИЧНЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ВОСПРИИМЧИВОСТИ КРИСТАЛЛОВ ТАРТРАТОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2011 г. М. Л. Лабутина, М. О. Марычев, В. Н. Портнов, Н. В. Сомов, Е. В. Чупрунов

Нижегородский государственный университет

E-mail: masha7000@mail.ru

Поступила в редакцию 24.09.2009 г.

Для монокристаллов ряда тартратов с общей формулой $MeC_4H_4O_6 \cdot nH_2O$, выращенных из геля, на порошковых образцах измерены их эффективные квадратичные нелинейные восприимчивости по отношению к порошковому образцу кристалла KDP при возбуждении второй гармоники лазерного излучения с длиной волны 1.064 мкм. Определены параметры элементарных ячеек и пространственные группы симметрии исследованных монокристаллов.

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей физики кристаллов является установление взаимосвязи свойств выращиваемых кристаллов с их составом, симметрией и атомной структурой. Одним из структурно и симметрично зависимых свойств кристаллов является способность последних к удвоению частоты лазерного излучения [1].

В настоящей работе были исследованы тартраты (соли винной кислоты с общей химической формулой $MeC_4H_4O_6 \cdot nH_2O$, где Me – катион металла), нелинейно-оптические свойства которых сравнительно мало изучены. Ранее сообщалось об исследовании нелинейно-оптических свойств тартрата кальция [2, 3]. Известно, что кристалл смешанного тартрата $Ca_{0.8}Ba_{0.2}C_4H_4O_6$ дает генерацию второй гармоники в 2 раза эффективнее, чем кварц [4]. Однако значительная часть соединений тартратов не была получена в виде монокристаллов, поэтому точная рентгеноструктурная информация и сведения об их нелинейно-оптических свойствах отсутствуют.

Целью настоящей работы является выращивание ряда монокристаллов семейства тартратов, определение их симметрии и состава, а также измерение эффективной квадратичной нелинейной восприимчивости при возбуждении второй гармоники лазерного излучения с длиной волны 1.064 мкм. Получение такой информации о выращенных кристаллах необходимо в дальнейшем для установления групп изоструктурных кристаллов, пригодных для выращивания смешанных кристаллов тартратов с модифицированными нелинейно-оптическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что многие тартраты с химической формулой $MeC_4H_4O_6 \cdot nH_2O$ имеют низкую растворимость в воде. В этом случае выращивание кристаллов проводится из геля. К настоящему времени имеются сведения о синтезе и выращивании кристаллов из геля тартратов кальция, кобальта, меди, железа, аммония, стронция и цинка [5, 6]. Сообщается о выращивании из геля монокристаллов тартрата кадмия [7], тартрата бария [8], легированных кристаллов тартрата кальция [9] и смешанных кристаллов кальций-стронциевого тартрата [10].

В настоящей работе синтез кристаллов осуществлялся в стеклянных пробирках объемом 20 мл в геле, приготовленном на основе метасиликата натрия и винной кислоты [5, 6]. Гель получали при смешивании растворов метасиликата натрия и *d*-винной кислоты с концентрациями, равными 1 моль/кг дистиллированной воды. Объемное соотношение растворов этих веществ при смешивании составляло 1 : 3. Концентрации питающих растворов в большей части экспериментов также были равными 1 моль/кг воды. Созревание геля и рост кристаллов происходили при температуре $34 \pm 1^\circ\text{C}$. Гель имел начальное значение pH, равное 3.4 ± 0.1 . Были получены монокристаллы исследуемых веществ с линейными размерами от долей миллиметра до 3–4 мм. В нескольких экспериментах для выращивания кристаллов были использованы другие концентрации питающего раствора, равные 0.5, 0.25 и 0.125 моль/кг воды. При этом масса образовавшихся кристаллов соответственно уменьшалась без заметного изменения их качества. В качестве питающих растворов использовались растворы

Параметры элементарных ячеек, пространственные группы и эффективные относительные квадратичные нелинейные восприимчивости кристаллов тартратов некоторых металлов

Формульная единица	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, \text{град}$	Пр. гр.	$\chi_{2\omega}$ (относительно KDP)
$\text{SnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	9.9038(3)	5.2815(2)	6.4214(2)	$\beta = 102.683(3)$	$C2$	1.38(2)
$\text{PbC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	8.3626(2)	8.01029(2)	8.8457(2)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$Pna2_1$	0.80(2)
$\text{MnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7.60834(1)	11.1482(2)	8.9349(7)	$\beta = 99.433(2)$	$P2_1$	0.65(1)
$\text{SrC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	6.4262(3)	10.0366(5)	7.4711(3)	$\beta = 102.069(5)$	$P2_1$	0.52(1)
$\text{ZnC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	7.9292(2)	11.2194(2)	17.9622(4)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$P2_12_12_1$	0.48(3)
$\text{BaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	8.1938(3)	8.3951(3)	9.0374(3)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$P2_12_12_1$	0.35(1)
$\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	8.3632(8)	8.7543(7)	12.1270(9)	$\beta = 104.632(8)$	$P2_1$	0.32(2)
$\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	9.2256(7)	9.6586(8)	10.6048(8)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$P2_12_12_1$	0.29(1)
$\text{CoC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	7.8958(1)	11.1865(2)	18.1876(3)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$P2_12_12_1$	0.12(3)
$\text{NH}_4\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	7.6324(4)	7.8361(6)	11.0469(7)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$P2_12_12_1$	0.07(1)
$\text{FeC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	7.8838(2)	11.2778(4)	18.3476(6)	$\alpha = \beta = \gamma = 90.00$	$P2_12_12_1$	0.06(2)

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Тартраты кальция, стронция, железа и свинца были получены в виде отдельных, хорошо образованных кристаллов. Кристаллы тартратов марганца и меди оказались склонными к двойникованию; кристаллы тартратов олова, цинка, бария, кобальта и аммония образовывали сростки сложной формы. Кристаллы тартратов меди, кобальта, цинка, железа и свинца были не устойчивы при хранении на воздухе и разрушались.

Рентгеноструктурные исследования полученных кристаллов проводились на автоматическом монокристалльном дифрактометре Oxford Diffraction Gemini S с CCD-детектором SAPPHIRE III. В экспериментах использовалось излучение $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$).

Для измерения уровня преобразования излучения лазера во вторую оптическую гармонику выращенные кристаллы исследовались по методике [11], а затем оценивались значения их эффективных относительных квадратичных нелинейных восприимчивостей. Для возбуждения второй гармоники применялся импульсно-периодический YAG:Nd-лазер с длиной волны первичного излучения 1.064 мкм, энергией в импульсе около 5 мДж и частотой повторения импульсов 23 Гц. Образцы приготавливались в виде порошка (средний размер зерен около 5 мкм), засыпаемого между двумя покровными стеклами, установленными в держателе параллельно друг другу. Толщина покровных стеклянных пластинок 0.17 мм, расстояние между ними 1.5 мм. Опорным образцом служил аналогичный порошок кристалла дигидрофосфата калия (KDP).

Первичное излучение пропускать через светофильтр КС-18, отсекавший видимое излучение

лампы накачки лазера. Интенсивность второй оптической гармоники определялась путем измерения спектра вторичного излучения с помощью решеточного монохроматора SP-150 (Acton Research Co.) в диапазоне 530–536 нм. Для измерения сигнала в спектре вторичного излучения использовался ФЭУ R-928 (Hamamatsu). Часть первичного излучения направлялась через светофильтр КС-19 в монохроматор SP-558 (Acton Research Co.), настроенный на длину волны 1.064 мкм, интенсивность этого излучения на выходе монохроматора измерялась InGaAs-детектором. Оба сигнала с ФЭУ R-928 и InGaAs-детектора измерялись по схеме синхронного детектирования на двух усилителях SR-810 (Stanford Research Systems). Данная схема позволяет в процессе сканирования спектра второй гармоники отслеживать и учитывать временную зависимость средней мощности первичного излучения. Оценка эффективных значений квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi_{2\omega}$ проводилась с использованием выражения

$$I_{2\omega} = \alpha I_{\omega}^2 \chi_{2\omega}^2, \quad (1)$$

где $I_{2\omega}$ – интенсивность второй гармоники, I_{ω} – интенсивность первичного излучения, α – коэффициент, определяемый свойствами материала и экспериментальной методикой. Спектральная зависимость вторичного излучения в каждом случае нормировалась на квадрат соответствующей временной зависимости интенсивности первичного излучения. Значения $\chi_{2\omega}^2$ оценивались (в условных единицах) как площади под соответствующими нормированными спектральными зависимостями. На каждом образце измерение второй гармоники проводилось 3 раза, определялось среднее значение $\chi_{2\omega}^2$ и его погрешность с доверительной вероятностью 0.95. Эффективные

относительные значения $\chi_{2\omega}$ вычислялись по отношению к таковому для порошкового образца кристалла KDP. Коэффициент α в выражении (1) полагался примерно одинаковым для разных образцов и в расчетах не учитывался.

По описанной методике были измерены эффективные относительные значения квадратичной нелинейной восприимчивости $\chi_{2\omega}$ для всех выращенных кристаллов тартратов. Экспериментальные результаты приведены в таблице.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований параметров элементарных ячеек и симметрии кристаллов тартратов стронция, бария, аммония, кальция, меди, марганца, кобальта и цинка (таблица) в пределах погрешностей совпадают с приведенными в [12–29]. Для кристалла тартрата свинца полученные результаты отличаются от приведенных в [30] пространственной группой, что может быть обусловлено получением нами полиморфной модификации кристалла тартрата свинца с другим типом упаковки структурных элементов. Для кристаллов тартратов железа и олова структурной и ростовой информации в литературе найдено не было.

Исследованные кристаллы тартратов, за исключением тартратов кобальта, аммония и железа, обладают заметной эффективностью преобразования излучения лазера во вторую гармонику. Наиболее эффективными являются тартраты олова, свинца, марганца, стронция, цинка.

Из таблицы следует, что кристаллы тартратов цинка, кобальта и железа имеют одну и ту же симметрию и близкие параметры элементарных ячеек, и по этому признаку являются изоморфными. Возможно, указанные тартраты смогут образовывать смешанные кристаллы с некоторой вариацией нелинейно-оптических свойств и, следовательно, будут интересными с точки зрения исследования взаимосвязи нелинейно-оптических свойств и структуры кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 гг. (государственный контракт № П987 от 20 августа 2009 г.) и гранта Ведущих научных школ НШ-2192.2008.5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики. М.: Наука, 1989. 557 с.
2. Gunter P., Arend H. // Phys. Status Solidi. B. 1987. V. 143. P. 749.
3. Medrano C., Gunter P., Arend H. // Ferroelectrics. 1989. V. 94. P. 111.
4. Suryanarayana K., Dharmaprakash S.M. // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 77. № 1. P. 179.
5. Генуи Г. Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 112 с.
6. Henish H.K., Dennis Y., Hanoka Y.I. // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 20. № 3. P. 493.
7. Arora S.K., Kothari A., Amin B. et al. // Cryst. Res. Technol. 2007. V. 42. № 6. P. 589.
8. Shah A., Patel I.B., Chaki S. // Icfai University J. Phys. 2009. V. 2. № 1. P. 37.
9. Torres M.E., Lopez T., Stockel J. et al. // J. Solid State Chem. 2002. V. 163. P. 491.
10. Suryanarayana K., Dharmaprakash S.M., Sooryanarayana K. // Bull. Mater. Sci. 1998. V. 21. № 1. P. 87.
11. Kurtz S.K., Perry T.T. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. № 8. P. 3798.
12. Ambady G.K. // Acta Cryst. B. 1968. V. 24. P. 1548.
13. Ambady G.K. // Acta Cryst. B. 1969. V. 25. P. 602.
14. Gonzalez-Silgo C., Gonzalez-Platas J., Ruiz-Perez C. et al. // Acta Cryst. C. 1999. V. 55. P. 740.
15. Spek A.L. // Acta Cryst. C. 1987. V. 43. P. 1633.
16. Van Bommel A.J., Bijvoet J.M. // Acta Cryst. 1958. V. 11. P. 61.
17. Falvello L.R. Private communication. 2001.
18. Falvello L.R., Soler T. Private communication. 2002.
19. Falvello L.R., Soler T. Private communication. 2003.
20. Hawthorne F.C., Borys I., Ferguson R.B. // Acta Cryst. B. 1982. V. 38. P. 2461.
21. Boese R., Heinemann O. // Z. Kristallogr. 1995. B. 205. S. 348.
22. Kaduk J.A. // Powder Diffr. 2007. V. 22. P. 74.
23. Yu-fang Pan, Wen-guan Lu // Jiangxi Shifan Daxue Xuebao Ziran Kexueban (Chin.) (J. Jiangxi Normal Univ. (Nat. Sci.)). 2006. V. 30. P. 209.
24. Prout C.K., Carruthers J.R., Rossotti F.J.C. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 3336.
25. Templeton D.H., Zalkin A., Zhang D. // ACA. 1984. Ser. 2. V. 12. P. 28.
26. Fangfang Jian, Pusu Zhao, Qingxiang Wang // J. Coord. Chem. 2005. V. 58. P. 1133.
27. Ruiz-Perez C., Hernandez-Molina M., Gonzalez-Silgo C. et al. // Acta Cryst. C. 1996. V. 52. P. 2473.
28. Wicarz R., Wartchow R., Jaeckel M. // Z. Kristallogr. 1997. B. 212. S. 81.
29. Templeton L.K., Templeton D.H., Zhang D. et al. // Acta Cryst. C. 1985. V. 41. P. 363.
30. De Ridder D.J.A., Goubitz K., Sonneveld E.J. // Acta Cryst. C. 2002. V. 58. P. 596.