

# Генерация второй оптической гармоники в нанопроволоках сегнетоэлектрических материалов

В. И. Белотицкий<sup>1)</sup>, Ю. А. Кумзеров, А. В. Фокин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21 февраля 2008 г.

После переработки 20 марта 2008 г.

Исследовалась генерация второй оптической гармоники от сегнетоэлектрических нанопроволок дигидрофосфата калия (KDP) и нитрита натрия, полученных в нанотрубках хризотил асбеста методом заполнения из расплава или раствора. Излучение второй гармоники оказалось поляризованным и обладало неожиданно большой интенсивностью по сравнению с объемными материалами. Исследование поляризационных свойств наблюдаемых сигналов указывает на возможность формирования сегнетоэлектрических нанокристаллов, однонаправленных в направлении нанотрубок матрицы и случайно направленных в перпендикулярных направлениях.

PACS: 42.65.Ky, 42.70.Mr, 77.84.–s

Взаимодействие электромагнитных волн с наноструктурами в последнее время привлекает все большее внимание. Это связано как с возможностью наблюдения новых физических явлений в наноструктурах, так и с использованием электромагнитного излучения для их исследования. Одним из мощных методов исследования наноструктур является метод генерации второй оптической гармоники (ВГ), который эффективно реализуется в нецентросимметричных кристаллах, например, сегнетоэлектриках. Сегнетоэлектрические нанокомпозиты экспериментально исследуются с 50-х годов двадцатого века [1], но основные исследования проводились на тонких пленках и гранулированных материалах (керамиках). В последнее время появились работы по исследованию и синтезу наноструктур в пористых матрицах [2]. В различных пористых средах были синтезированы нитрит натрия, дигидрофосфат калия и сегнетова соль [3–8]. Наблюдалось существенное изменение физических свойств по сравнению с объемными материалами. Например, измерения диэлектрической проницаемости указывают на ее значительный рост, а для нитрита натрия, введенного в матрицу искусственного опала [5], увеличение диэлектрической проницаемости составило восемь порядков на частоте 100 Гц. Исследовалось также влияние размерных эффектов на условия фазовых переходов методом рассеяния нейтронов, например, для нитрита натрия в пористом стекле [7] и хризотил-асбесте [8]. Монокристаллическая матрица хризотил-асбеста с упорядоченными в пространстве каналами (порами) потен-

циально открывает пути получения упорядоченных макроскопических наборов нанообъектов [2], причем на одном квадратном сантиметре может находиться более триллиона нанотрубок. Так как в соседних порах синтезируемые монокристаллы слабо связаны, то получение больших массивов упорядоченных нанокристаллов по всем трем направлениям маловероятно. Процесс получения имеет вероятностный характер, поэтому часть пор матрицы может оказаться заполнена поликристаллами. Количество синтезируемого вещества определяется объемом пор, который составляет, как правило, небольшую часть используемых матриц, поэтому синтезируется небольшое количество вещества. Перечисленные особенности затрудняют нейтронографические и рентгеноструктурные исследования, так как соответствующие синтезируемому веществу сигналы малы, кроме того, на интерпретацию результатов существенно влияют отклики матрицы. В таких случаях, как будет показано в данной работе, для определения структуры наноматериала может оказаться полезна такая методика, как генерация второй оптической гармоники, так как при выборе центросимметричной матрицы можно исключить или уменьшить ее влияние на экспериментальные результаты, а физические особенности формирования поляризационных зависимостей сигналов ВГ позволяют сделать заключение о структурных свойствах исследуемых нанообъектов. Генерация ВГ использовалась для исследования фазовых переходов между параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами в нанокристаллитах [9, 10] (предметом исследования последней работы были нанокомпозиты нитрита натрия, синтезированные в пористом крем-

<sup>1)</sup>e-mail: belvi.shuv@pop.ioffe.rssi.ru

нии) и для создания наноразмерного источника излучения в оптической микроскопии [11]. Большой интерес представляет поиск новых эффективных материалов для преобразователей во вторую оптическую гармонику. Интерес к сегнетоэлектрическим нанотрубкам связан также с возможным их использованием в пьезоэлектрических датчиках, электрической памяти и пр. [12, 13].

В данной работе исследуются особенности генерации ВГ от монокристаллических нанопроволок сегнетоэлектрических кристаллов нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ) и дигидрофосфата калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$  или KDP), полученных в каналах хризотил-асбеста. Хризотил-асбест – естественный минерал. Химическая формула –  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Хризотил-асбест является прозрачным материалом в широком диапазоне длин волн (также в диапазоне 500–1000 нм, используемом в данной работе). Минерал относится к планаксиальному классу моноклинной системы ( $2/m$ ), для которой в дипольном приближении тензор квадратичной диэлектрической проницаемости равен нулю (в наших экспериментах сигналы ВГ от чистого хризотил-асбеста не наблюдались). Показатель преломления равен 1.531–1.541. Хризотил-асбест представляет из себя гексагональную плотноупакованную структуру из одинаковых нанотрубок. Причем длина каналов может быть больше 10 мм. Рассеяние света на структуре асбеста в рассматриваемом диапазоне длин волн не приводит к существенным оптическим потерям.

Нитрит натрия и дигидрофосфат калия – хорошо известные сегнетоэлектрики, в которых подробно исследована генерация ВГ [14, 15]. Оба кристалла хорошо растворяются в воде и являются легкоплавкими. Поэтому заполнение каналов хризотил-асбеста осуществлялось из водных растворов или расплавов. В некоторых случаях создавалось внешнее давление. После синтеза хризотил-асбест с заполнением расщеплялся на пластинки, толщина которых не превышала 1 мм. Внутренний диаметр каналов в хризотил-асбесте составлял приблизительно 6 нм, а наружный диаметр трубок  $\sim 30$  нм [8]. Количество наноканалов на каждом квадратном сантиметре равно  $1.3 \cdot 10^{12}$ . При условии максимального заполнения каналов объем сегнетоэлектриков не превышает одной двадцатой объема всего образца. Длина образцов вдоль волокон составляла 5–10 мм и ширина до 5 мм. Фотография типичного блока минерала хризотил-асбеста, который использовался для получения исследуемых образцов, приведена на рис.1. Там же приведено изображение незаполненных от-

дельных волокон хризотил-асбеста, полученное на электронном микроскопе.

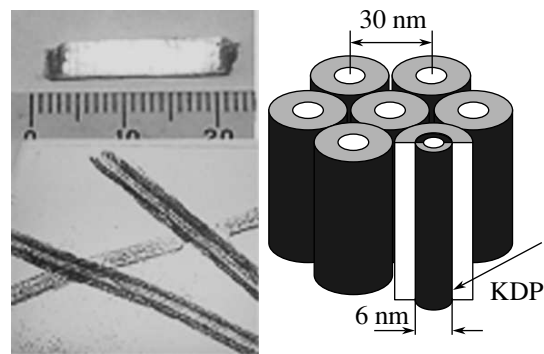


Рис.1. В левом верхнем углу приведена фотография блока минерала хризотил-асбеста, в нижнем – изображения единичных незаполненных волокон, полученные на электронном микроскопе. В правой части схематический рисунок, поясняющий вид объекта исследования

Для накачки ВГ использовался Nd:YAG-лазер, который работал в совместном режиме модуляции добротности и синхронизации мод и генерировал последовательность 30 импульсов, длительность которых не превышала 200 пс с промежутками между импульсами 10 нс на длине волны 1064 нм. Максимальная энергия такой последовательности в области образца составляла 30 мДж. Излучение в области образца фокусировалось в пятно диаметром около 50 мкм. Отфильтрованный с помощью монохроматора сигнал второй гармоники регистрировался с помощью ФЭУ. Конструкция установки для исследования ВГ позволяла изменять поляризацию основной гармоники и выбирать регистрируемую поляризацию второй гармоники.

Как матрица, так и внедренные кристаллы являются прозрачными как на фундаментальной длине волны, так и на длине волны второй гармоники. В диапазоне длин волн от 500 до 1064 нм ни матрица, ни исследуемые кристаллы не имеют никаких полос поглощения. При регистрации поляризационных характеристик поляризация фундаментального излучения изменялась соответствующим поворотом полуволновой пластинки, а регистрируемая поляризация ВГ выбиралась поляризатором-анализатором, установленным после исследуемого образца на расстоянии нескольких десятков сантиметров.

Все эксперименты были выполнены на пропускание излучения, которое направлялось перпендикулярно нанотрубкам. Зависимость интенсивности сигнала ВГ от интенсивности основной гармоники носила квадратичный характер. На рис.2 приведе-

ны зависимости сигналов ВГ от направления поляризации фундаментального излучения соответственно

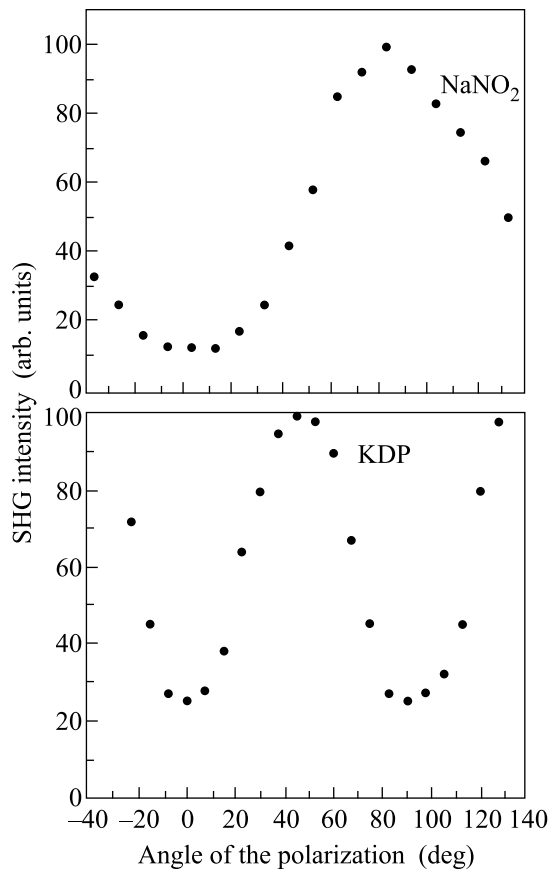


Рис.2. Зависимости относительной интенсивности излучения ВГ от угла между направлением, параллельным волокнам асбеста, и поляризацией фундаментального излучения при заполнении волокон нитритом натрия (вверху) и дигидрофосфатом калия (KDP)

для KDP и  $\text{NaNO}_2$ . Из приведенных данных следует, что свойства сигналов ВГ существенно различаются для внедренных кристаллов. При этом поляризационные свойства не зависят от особенностей технологического процесса получения нанопроволок. Параметры технологического процесса, например давление, прикладываемое к матрице, или температура синтеза влияют на величину сигнала от конкретного образца, но не влияют на характер наблюдаемых зависимостей. Например, как видно из рис.2, поляризационная составляющая ВГ, перпендикулярная нанопроволокам, максимальна для KDP, когда фундаментальное излучение поляризовано под углом  $45^\circ$  к направлению нановолокон, а для нитрита натрия – при поляризации фундаментального излучения перпендикулярно нанопроволокам (при этом интенсивность перпендикулярной поляризации ВГ была более

чем на 20 дБ меньше), то есть на результаты эксперимента существенно влияют физические свойства внедренных кристаллов, для которых тензоры квадратичной восприимчивости существенно различаются, так как KDP относится к инверсионно планальному классу тетрагональной сингонии, а нитрит натрия является представителем планального класса ромбической системы. Отметим также, что большая часть экспериментов проводилась при комнатной температуре, при которой у KDP отсутствует центр инверсии, но он находится в парафазе. При комнатной температуре нитрит натрия находится в сегнетоэлектрическом состоянии, при нагреве его выше температуры сегнетоэлектрического перехода сигналы ВГ не наблюдаются. После охлаждения сигналы наблюдаются вновь и их поляризационные характеристики сохраняются. На основании рассмотрения экспериментальных результатов можно сделать вывод, что поляризационные свойства сигналов ВГ для нанопроволок, полученных в матрице хризотил-асбеста, определяются только физическими свойствами внедренных материалов. Отметим существенную разницу и других свойств сигналов ВГ. Так, сигналы от образцов с внедренным KDP обнаруживаются как только образец помещен в фокус объектива, а технологические условия получения образца влияют только на величину сигнала. В случае нитрита натрия сигнал ВГ наблюдается сразу, если образец подготовлен без применения давления. В то же время область успешного наблюдения сигнала ВГ требует поиска, если образец получен с применением давления, но в конечном итоге величина сигнала будет значительно больше, чем в образце, приготовленном без применения давления, то есть можно сделать вывод, что в случае нитрита натрия источниками сигналов являются области образца, по своим размерам существенно превышающие длину волны используемого света. И если учесть, что нитрит натрия относится к классу  $\text{mm}2$ , то полученные поляризационные зависимости могут быть вполне объяснены при использовании его тензора квадратичной нелинейной восприимчивости, если считать, что существуют относительно большие области, в которых вектор поляризации направлен перпендикулярно нанопроволокам. На возможность образования текстур указывают исследования по дифракции нейтронов [8]

В случае KDP физическая ситуация более сложная и, возможно, более интересная. Отметим, что нам не удалось так расположить массив кристалла KDP в пространстве, чтобы объяснить полученные результаты. Поэтому мы предположили, что в соседних каналах сегнетоэлектрики должны быть упо-

рядочены в пространстве. Действительно, если это не так, то есть они расположены в каналах случайным образом, то, учитывая малый размер кристаллитов и небольшое расстояние между ними по сравнению с длиной волны, сигналы ВГ будут складываться со случайными поляризациями, что приведет к невозможности наблюдения ВГ, так как сигналы в результате интерференции погасят друг друга. Предположение о том, что одна из кристаллографических осей сегнетоэлектриков в достаточно большом количестве каналов направлена вдоль канала, а две другие расположены случайным образом в направлении, перпендикулярном направлению канала, позволило рассчитать для такой системы тензор квадратичной нелинейной восприимчивости. Для построения качественной модели можно предположить, что наблюдаемые сигналы ВГ описываются дипольным приближением, так как они значительны по величине и являются поляризованными. (Заметим, например, что в работе [9] сигналы ВГ были сравнимы с сигналами квадрупольной природы матрицы, а в работе [16] указывается, что сигналы от нанообъектов были деполаризованы.) В расчете для рассмотрения наиболее общего случая предполагалось, что кристалл, расположенный в канале, относится к тригональной сингонии, и выполняются условия Клейнмана. Оказалось, что полученный тензор совпадает с тензором квадратичной нелинейности для планального класса ромбической системы  $mm2$  и может быть представлен следующим образом:

$$\begin{array}{cccccc} 0 & 0 & 0 & 0 & D_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D_{24} & 0 & 0 \\ D_{31} & D_{32} & D_{33} & 0 & 0 & 0 \end{array} .$$

Ненулевые компоненты усредненного тензора связаны с компонентами исходного тензора тригональной сингонии следующим образом:

$$\begin{aligned} D_{15} &= D_{24} = (d_{15} + d_{24})/2, \\ D_{31} &= D_{32} = (d_{31} + d_{32})/2, \\ D_{33} &= d_{33}, \end{aligned}$$

где  $d_{15}$ ,  $d_{24}$ ,  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{33}$  – соответствующие компоненты исходного тригонального тензора. Ось  $z$  при этом направлена вдоль каналов хризотил-асбеста. Для дигидрофосфата калия все перечисленные компоненты равны нулю для тензора в главных координатах, поэтому для наблюдения сигналов ВГ KDP в каналах должен быть расположен так, чтобы главные кристаллографические направления не совпадали с направлениями каналов. Из расчета следует, что су-

ществует достаточно большое количество направлений, не совпадающих с главными осями тензора квадратичной нелинейной восприимчивости KDP, которые могут обеспечить наблюдаемые поляризационные зависимости, причем эти направления не должны лежать и в главных координатных плоскостях. Принципиально эти направления могут быть определены из поляризационных зависимостей по соотношению сигналов, если вклад в генерацию ВГ определяется только упорядоченными наноструктурами.

Таким образом, в результате выполненных экспериментов по генерации второй гармоники от нанопроволок нитрита натрия и дигидрофосфата калия (KDP), полученных в каналах хризотил-асбеста, установлено, что формируемые массивы нанопроволок могут быть структурно упорядочены в одном направлении. Отметим также, что излучение ВГ оказывается поляризованным и обладает значительной интенсивностью, сравнимой с излучением кварцевых пластин близкого размера, в то время как заполнение матрицы внедренными сегнетоэлектриками не превышает пяти объемных процентов. Отметим также, что хризотил-асбест по своим нелинейным свойствам является удачной матрицей для исследования генерации ВГ от внедренных в него материалов, так как является центросимметричным и не изменяет своих свойств под воздействием мощного лазерного излучения.

Настоящая работа была поддержана грантами Санкт-Петербургского научного центра, Российского фонда фундаментальных исследований # 07-02-00263а, Phoremest # FP6/2003/IST/2-511616 и научной школы # НШ-2184.2008.2.

1. K. Anliker, H. R. Brugger, and W. Känzig, *Helv. Phys. Acta* **27**, 99 (1954).
2. Y. Kumzerov and S. Vakhrushev, in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. H. S. Nalva, 2004, American Scientific Publishers, vol. VII, 2004, p. 811.
3. E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, Yu. A. Kumzerov et al., *Ferroelectric Letters*. **20**, 143 (1996).
4. E. V. Colla, A. V. Fokin, E. Yu. Koroleva et al., *Nanostruct. Mater.* **12**, 963 (1999).
5. S. V. Pan'kova, V. V. Poborchii, and V. G. Solov'ev, *J. Phys. Condens. Matter* **8**, L203 (1996).
6. E. V. Colla, A. V. Fokin, and Yu. A. Kumzerov, *Solid State Commun.* **103**, 127 (1997).
7. A. V. Fokin, Yu. A. Kumzerov, N. M. Okuneva et al., *Phys. Rev. Lett.* **89**, 175503 (2002).
8. S. Borisov, T. Hansen, Yu. Kumzerov et al., *Physica B* **350**, 1119 (2004).

9. Е. Д. Мишина, К. А. Воротилов, В. А. Васильев и др., *ЖЭТФ* **122**, 582 (2002).
10. T. V. Murzina, F. Yu. Syshev, I. A. Kolmychek et al., *Appl. Phys. Lett.* **96**, 161120 (2007).
11. Y. Nakayama, P. J. Pauzauskie, A. Radenovic et al., *Nature* **447**, 1098 (2007).
12. F. D. Morrison, Y. Luo, I. Szafraniak et al., *Rev. Adv. Mater. Sci.* **4**, 114 (2003).
13. J. F. Scott, F. D. Morrison, M. Miyake et al., *Ferroelectrics* **336**, 237 (2006).
14. H. Vogt and H. Happ, *Phys. Stat. Solidi (b)* **44**, 207 (1971).
15. J. Jerphagnon and S. K. Kurtz, *Phys. Rev. B* **1**, 1739 (1970).
16. Л. А. Головань, В. А. Мельников, С. О. Коноров и др., *Письма в ЖЭТФ* **78**, 229 (2003).