

УДК 535.37

©1994

НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ CdI₂-Cd

И.М.Болеста, И.В.Китык, Р.М.Турчак

Обнаружено увеличение компонентов χ_{123} и r_{41} тензоров нелинейной восприимчивости и электрооптических коэффициентов в кристаллах CdI₂-Cd при росте концентрации сверхстехиометрического кадмия до $C_{Cd} \approx 10^{-2}$ mol.% и уменьшении соответствующих коэффициентов при $C_{Cd} \approx 10^{-1}$ mol.%. В зависимостях $\chi_{123}(T)$ обнаружена аномалия в диапазоне температур 195–230 К. Предложена модель, объясняющая концентрационные и температурные зависимости нелинейно-оптических параметров кристаллов CdI₂-Cd.

Иодид кадмия кристаллизуется во многих политипных модификациях, структуру которых представляют плотнейшей упаковкой анионных слоев, в половине октаэдрических пустот которой слоями расположены атомы кадмия. Сочетание атомов кадмия, обладающих сильными поляризуемыми свойствами, с легко поляризуемыми атомами иода приводит к образованию тройных слоев типа I-Cd-I, внутри которых существуют ионно-ковалентные связи, а сами тройные слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами [1]. 4H-политип CdI₂ (пространственная группа C_{6v}^4 , последовательность повторения слоев $[(A\gamma B)(C\alpha B)]_n$) обладает нелинейно-оптическими эффектами вследствие ацентризма этой кристаллической модификации, тогда как для 2H-политипа CdI₂ (пространственная группа D_{3d} , последовательность упаковки $[A\alpha B]_n$) эти эффекты запрещены [2,3]. Слоистая структура CdI₂ предполагает возможность изменения степени ацентризма решетки путем внедрения (интеркалирования) примесей в ван-дер-ваальсовы щели, т.е. локализации их в октаэдрические и/или тетраэдрические пустоты между тройными слоями.

В настоящей работе исследовано изменение ацентризма решетки кристаллов 4H-CdI₂ при их легировании металлическим кадмием. Система CdI₂-Cd выбиралась из тех соотношений, что сверхстехиометрический кадмий будет с большей вероятностью локализоваться именно в ван-дер-ваальсовых пустотах решетки, не внося при этом дополнительных искажений последней (размерный фактор, изменение химического состава и т.п.). Для исследований были выращены методом Бриджмена кристаллы 4H-CdI₂, легированные металлическим кадмием в пределах 10^{-4} – 10^{-1} mol.% в расплаве, и чистый (преднамеренно нелегированный) кристалл из одной партии предварительно очищен-

ночной зонной плавкой CdI_2 . Для измерений из кристаллов выкалывались по плоскостям спайности пластины толщиной 80–130 μ .

Изменение величины ацентризма регистрировалось методами генерации второй гармоники и линейного электрооптического эффекта. Изучение генерации второй гармоники проводилось в режиме одиночных импульсов с частотой 10 Hz неодимового лазера на АИГ, работающего в многомодовом режиме с модулируемой добротностью ($\lambda = 1.06 \mu$, $\tau = 15 \text{ ns}$). Поляризаторы излучения — призмы Глана-Томпсона, эталон интенсивности — монокристалл KDP. Падающий луч распространялся в направлениях, составляющих углы 33–42° с кристаллографической осью C ; плоскость его поляризации была постоянной и составляла углы 45° с осями X и Z лабораторной системы координат.

В эксперименте регистрировалась X -составляющая выходного излучения (ФЭУ-77, запоминающий осциллограф С8-14). Описанная геометрия эксперимента позволяла измерять χ_{123} -составляющую тензора нелинейной восприимчивости. Электрооптический эффект исследовался методом Сенармона для компоненты r_{41} в спектральной области 400–600 nm.

На рис. 1 приведена температурная зависимость компоненты $\chi_{123} \equiv \chi_{14}$ тензора нелинейной восприимчивости для кристаллов с различной концентрацией сверхстехиометрического кадмия C_{Cd} . Видно, что при росте C_{Cd} в пределах 10^{-4} – 10^{-2} mol.% наблюдается соответственно увеличение компоненты χ_{14} во всем диапазоне температур; при $C_{\text{Cd}} \approx 10^{-1}$ mol.% χ_{14} принимает значение, приблизительно совпадающее с таковым для нелегированного кристалла. Подобные концентрационные зависимости характерны также для коэффициента r_{41} в исследуемом спектральном диапазоне (рис. 2).

Концентрационные зависимости компонентов χ_{14} и r_{41} объясняются такой моделью. Рост соответствующих величин в диапазоне концентрации до $C_{\text{Cd}} \leq 10^{-2}$ mol.% отражает, очевидно, увеличение степени ацентризма решетки. Он может быть связан с встраиванием сверх-

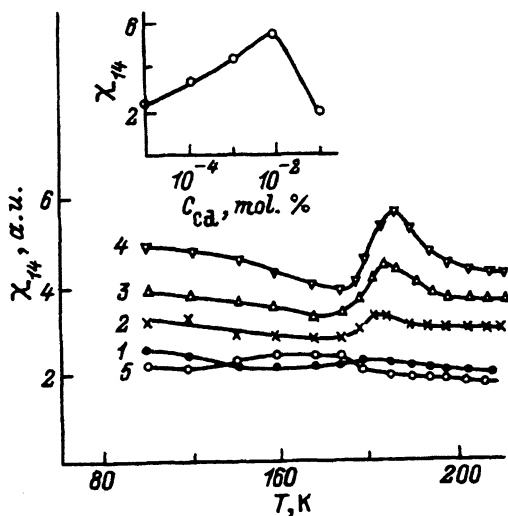


Рис. 1. Температурные зависимости компоненты χ_{14} тензора нелинейной восприимчивости для кристаллов CdI_2 (1) и CdI_2 -Cd с концентрацией сверхстехиометрического кадмия 10^{-4} (2), 10^{-3} (3), 10^{-2} (4) и 10^{-1} mol.% (5).

На вставке — концентрационная зависимость χ_{14} при $T = 215 \text{ K}$.

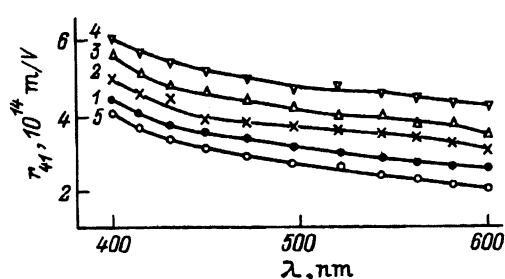


Рис. 2. Спектральные зависимости коэффициента γ_{41} в кристаллах CdI_2 (1) и $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ с концентрацией сверхстехиометрического кадмия 10^{-4} (2), 10^{-3} (3), 10^{-2} (4) и 10^{-1} mol.% (5). $T = 290$ К.

стехиометрического кадмия в окта- и/или тетраэдрические пустоты¹ ван-дер-ваальсовых щелей CdI_2 и включением их в химическую связь с решеточными атомами иода (т.е. образованием $[\text{CdI}_6]$ октаэдрических комплексов). При этом изменение ацентризма с кристаллографических позиций связано именно с наличием дополнительного атома в решетке в нецентросимметрическом положении, а с точки зрения электронного строения — с образованием химической связи в комплексах $[\text{CdI}_6]$. Другими словами, существование $[\text{CdI}_6]$ -комплексов в решетке $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ будет приводить к смещению электронной плотности в местах локализации сверхстехиометрического кадмия, а также к уменьшению ван-дер-ваальсовой компоненты химической связи кристалла. При $C_{\text{Cd}} \approx 10^{-1}$ mol.% этот ацентризм исчезает, вероятно, в результате появления Cd-Cd -взаимодействия между сверхстехиометрическими атомами и уменьшения взаимодействия этих атомов с решеточными атомами иода.

Из предложенной модели вытекает, что при интерпретации концентрационных зависимостей χ_{14} и γ_{41} можно использовать понятия промежуточного и сильного легирования решетки. В кристаллах $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ при $C_{\text{Cd}} < 10^{-2}$ mol.% реализуется случай промежуточного легирования, при котором образуются октакомплексы, а Cd-Cd -взаимодействие незначительно. В этом случае электроны сверхстехиометрического кадмия еще недостаточно делокализованы (т.е. их волновые функции не перекрываются), хотя между атомами возникают дальнедействующие корреляционные эффекты. Действительно, смещение электронной плотности при образовании $[\text{CdI}_6]$ -комплексов будет приводить к появлению макроскопического дипольного момента, существование которого необходимо для возникновения дальнедействующих корреляций. Эти корреляции хорошо «чувствуют» нелинейно-оптические методы генерации второй гармоники и линейного электрооптического эффекта в результате их влияния на усиление условий фазового синхронизма^[3], столь необходимых для накопительного характера эффекта генерации второй гармоники.

Из концентрационных зависимостей $\chi_{14}(C_{\text{Cd}})$ и $\gamma_{41}(C_{\text{Cd}})$ в приближении равномерного распределения примеси Cd в кристалле оценено, что корреляционные эффекты между $[\text{CdI}_6]$ -комплексами наблюдаются на расстояниях между ними, изменяющихся от 500 \AA ($C_{\text{Cd}} = 10^{-4}$ mol.%)

¹ Исходя из геометрических размеров ионов кадмия и иода, будем в дальнейшем полагать, что сверхстехиометрический кадмий локализуется в октаэдрических пустотах, хотя не исключена возможность его локализации в тетраэдрических пустотах.

до 100 \AA ($C_{Cd} = 10^{-2} \text{ mol.}\%$), а межпримесное Cd-Cd-взаимодействие у же существует при расстояниях $\sim 50 \text{ \AA}$ ($C_{Cd} = 10^{-1} \text{ mol.}\%$).

Анализ температурных зависимостей $\chi_{14} \text{ CdI}_2\text{-Cd}$ показывает, что для кристаллов с промежуточной степенью легирования в диапазоне температур 190–230 К наблюдается специфический вид зависимости $\chi_{14}(T)$, который отличен от соответствующих зависимостей для чистого и сильнолегированного кристалла (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о существенной роли октаэдрических комплексов $[\text{CdI}_6]$ в формировании зависимости $\chi_{14}(T)$. Исходя из связи нелинейно-оптических эффектов с ангармонизмом колебаний атомов в решетке, предполагаем, что зависимость $\chi_{14}(T)$ в области температур 190–230 К отражает особенности электрон-фононного взаимодействия системы $\text{CdI}_2\text{-Cd}$, связанные с двумерными фононами (мембранными колебаниями слоев I-Cd-I), концентрация которых сильно зависит от температуры [5]. Другими словами, зависимость $\chi_{14}(T)$ отражает существенную нестабильность электрон-фононного взаимодействия в области температур 190–230 К при промежуточном легировании иодистого кадмия. Она может быть связана, в частности, с изменением спектра мембранных колебаний системы $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ вследствие «сшивания» соседних I-Cd-I слоев $[\text{CdI}_6]$ -комплексами, а также эффектами нелинейных электрон-фононных взаимодействий [5].

Таким образом, концентрационные зависимости нелинейно-оптических параметров показывают, что при промежуточном легировании CdI_2 атомы кадмия встраиваются в пустоты ван-дер-ваальсовых щелей слоистых кристаллов и вступают в химическую связь с решеточными атомами иода, увеличивая при этом ацентризм решетки. При сильном легировании ацентризм решетки уменьшается вследствие преобладания Cd-Cd-взаимодействия примесных атомов по сравнению с взаимодействием атомов кадмия с решеточными атомами иода. Зависимости $\chi_{14}(T)$ в области температур 190–230 К связаны с особенностями электрон-фононного взаимодействия вследствие изменения спектра мембранных колебаний или эффектами нелинейных электрон-фононных взаимодействий. Отметим, что указанные эффекты проявляются также в спектрах оптического поглощения $\text{CdI}_2\text{-Cd}$ [6] и должны наблюдаться при легировании CdI_2 (и других слоистых кристаллов) примесями иной природы, если последние будут локализоваться в ван-дер-ваальсовых щелях и вступать в химическую связь с решеточными атомами иода.

Список литературы

- [1] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б.Лисковича. Львов, 1982. 148 с.
- [2] Довгий Я.О., Китык И.В. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 1. С. 170–172.
- [3] Довгий Я.О., Китык И.В. // Автометрия. 1991. № 2. С. 83–85.
- [4] Довгий Я.О., Китык И.В. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 2. С. 416–428.
- [5] Бродин М.С., Блонский И.В., Крочук А.С., Ницович Б.М., Франиев А.В. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 3. С. 1052–1059.
- [6] Волеста И.М., Китык И.В., Турчак Р.М. // Укр. физ. журн. 1994. Т. 39 (в печати).

Львовский государственный
университет им.И.Франко

Поступило в Редакцию
29 ноября 1993 г.