

Исследование сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах и нанокристаллах гептагерманата лития методом генерации оптической второй гармоники

© А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Sergey.Feofilov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 3 апреля 2006 г.)

Методом генерации оптической второй гармоники детектировался сегнетоэлектрический фазовый переход $D_{2h}-C_{2v}$ в кристаллах гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO). Наблюдался сдвиг температуры фазового перехода T_c с 10 до 6°C при введении в образцы примеси хрома (0.05%). В нанокристаллических образцах LGO появление сигнала второй гармоники в сегнетофазе наблюдать не удалось.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 05-02-17777.

PACS: 77.84.-s, 42.70.Mr

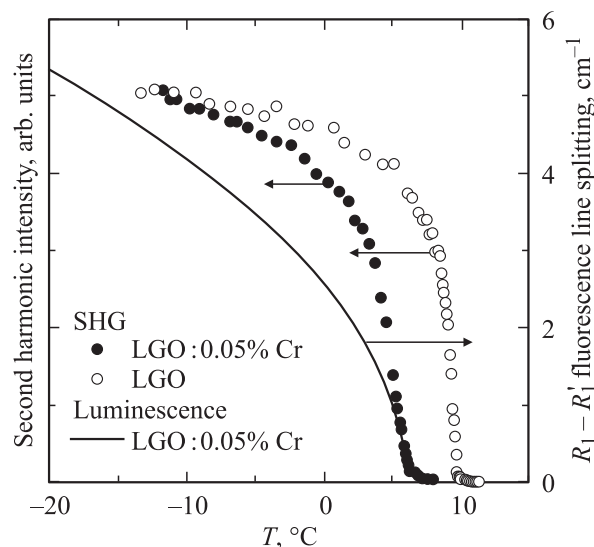
Исследование сегнетоэлектрических фазовых переходов с помощью генерации оптической второй гармоники является одним из важных методов спектроскопического изучения свойств фазовых переходов в кристаллах [1]. Метод основан на том, что генерация второй гармоники может происходить лишь в нецентросимметричных структурах, а в центросимметричной фазе она не наблюдается.

Кристаллы гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ (LGO) при температуре $T_c = 10^\circ\text{C}$ испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход [2,3]. В параэлектрической фазе ($T > T_c = 10^\circ\text{C}$) они относятся к ромбическому центросимметричному классу D_{2h} , а в сегнетофазе ($T < 10^\circ\text{C}$) — к ромбическому полярному классу C_{2v} [3]. Для исследования фазового перехода ранее использовались такие оптические методы, как рамановское рассеяние света [2] и спектроскопия примесных ионов-зондов [4,5]. Метод генерации оптической второй гармоники, насколько нам известно, для исследования фазового перехода в LGO не применялся.

Опыты проводились на монокристаллах гептагерманата лития $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, выращенных в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН. Использовались как чистые (без примеси) монокристаллы, так и кристаллы с примесью хрома. Образцы помещались в камеру с продувкой парами жидкого азота, температура контролировалась при помощи цифрового термометра с термопарой. Для наблюдения второй гармоники использовалось сфокусированное излучение импульсного YAG:Nd-лазера ($\lambda = 1064\text{ nm}$, длительность импульса 10 ns, $P \sim 3\text{ kW}$), рассеянное излучение светодиодной накачки лазера отсекалось светофильтрами. Опыты проводились в геометрии „на просвет“. Излучение на длине волны второй гармоники ($\lambda = 532\text{ nm}$) выделялось с помощью светофильтров и детектировалось фотоумножителем. Сигнал с фотоумножителя накапливался при помощи цифрового осциллографа, соединенного с ком-

пьютером. Образцы помещались в камеру в произвольной ориентации. Вопрос о волновом синхронизме не исследовался (сведения об анизотропии и дисперсии показателя преломления кристаллов LGO в литературе нами обнаружены не были). Для детектирования фазового перехода выполнения условия синхронизма не требуется, исследование вопроса об анизотропии генерации второй гармоники представляет собой отдельную задачу.

Фазовый переход четко наблюдается в исследованной температурной зависимости интенсивности второй



Температурные зависимости сигнала оптической второй гармоники (SHG) и расщепления в спектре R -линий люминесценции ионов Cr^{3+} в кристаллах $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$. Светлые кружки — интенсивность генерации второй гармоники в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$ без примесей, темные кружки — интенсивность генерации второй гармоники в $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:0.05\%\text{Cr}^{3+}$, сплошная линия — расщепление $R_1-R'_1$ -линии Cr^{3+} : $\Delta R (\text{cm}^{-1}) \sim 1.05(T_c - T)^{1/2}$ [4,5].

гармоники. На рисунке представлены результаты эксперимента для кристаллов без примеси и для кристаллов, содержащих 0.05% Cr. В centrosymmetric параэлектрической фазе D_{2h} при $T > T_c$ генерации второй гармоники не наблюдается, в то время как в ромбической полярной C_{2v} сегнетофазе при $T < T_c$ регистрируется интенсивный сигнал второй гармоники. Температура фазового перехода $T_c = 10^\circ\text{C}$, определяемая по точке появления второй гармоники в кристаллах без примеси, соответствует литературным данным [2,3]. В кристаллах, содержащих 0.05% Cr, эта температура составляет $T_c = 6^\circ\text{C}$, т.е. примесь хрома приводит к четко наблюдаемому сдвигу T_c вниз по температуре. Следует отметить, что этот сдвиг в кристаллах LGO наблюдался нами ранее в экспериментах с использованием флуоресцентной спектроскопии примесных ионов-зондов Cr^{3+} [4,5] и по температурной аномалии диэлектрической проницаемости.

Для сравнения на рисунке приведены экспериментальные данные [4,5] по температурной зависимости величины ΔR расщепления R -линий люминесценции примесных ионов Cr^{3+} , наблюдаемого в сегнетоэлектрической фазе кристаллов $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}:0.05\% \text{Cr}$ и прямо связанного с фазовым переходом. Величина $R_1 - R'_1$ расщепления хорошо описывается корневой зависимостью $\Delta R (\text{cm}^{-1}) \sim 1.05(T_c - T)^{1/2}$ ($T_c = 6^\circ\text{C}$), характерной для температурной зависимости параметра порядка в случае сегнетоэлектрического перехода. Видно, что аппроксимировать температурную зависимость интенсивности второй гармоники такого рода зависимостью не удается.

Отметим, что были проведены также эксперименты с нанокристаллами $\text{Li}_2\text{Ge}_7\text{O}_{15}$, возникающими при изотермическом прогреве литиево-германатных стекол [6,7]. Образцы представляли собой стеклообразную матрицу с заключенными в нее нанокристаллами LGO со средним размером около 40 nm или целиком состоящую из нанокристаллов LGO такого же размера керамику, образующуюся при длительной термической обработке стекла стехиометрического состава $\text{Li}_2\text{O} - 7\text{GeO}_2$. В обоих случаях нанокристаллы в образцах были ориентированы случайным образом. Существование сегнетоэлектрического фазового перехода в этих образцах прямо следует из экспериментального наблюдения спектров люминесценции примесных ионов Cr^{3+} [6,7]. Однако ни в каких нанокристаллических образцах LGO появления сигнала второй гармоники в низкотемпературной сегнетоэлектрической фазе зарегистрировать не удалось. Этот результат отличается от результатов работ, в которых наблюдалась генерация второй гармоники в системе нецентросимметричных нанокристаллов BaTiO_3 [8] и SiO_2 [9]. Наблюдение фазовых переходов в нанокристаллических системах методом генерации оптической второй гармоники представляет предмет дальнейших исследований.

Список литературы

- [1] H. Vogt. Appl. Phys. **5**, 85 (1974).
- [2] M. Wada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **52**, 193 (1983).
- [3] Y. Iwata, I. Shibuya, M. Wada, A. Sawada, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **56**, 2420 (1987).
- [4] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. Письма в ЖЭТФ **56**, 49 (1992).
- [5] С.А. Басун, А.А. Каплянский, С.П. Феофилов. ФТТ **34**, 3377 (1992).
- [6] S.P. Feofilov, A.A. Kaplyanskii, A.B. Kulinkin, R.S. Meltzer, T.N. Vasilevskaya. J. Lumin. **100**, 155 (2002).
- [7] Т.Н. Василевская, А.А. Каплянский, А.Б. Кулинкин, С.П. Феофилов. ФТТ **45**, 914 (2003).
- [8] M.H. Frey, D.A. Payne. Phys. Rev. B **54**, 3158 (1996).
- [9] S. Ríos, E.K.H. Salje, S.A.T. Redfern. Eur. Phys. J. B **20**, 75 (2001).