

СИНТЕЗ И НЕЛИНЕЙНЫЕ ЭЛЕКТРО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$

В.Г. АРУТЮНЯН*

Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science
and Technology of China, Chengdu 610054, China

*e-mail: vgharutyunyan@gmail.com

(Поступила в редакцию 12 августа 2020 г.)

В данной статье представлены результаты исследования оптической нелинейности второго порядка, а также нелинейности поляризации $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. Для экспериментов созданы образцы методом термической обработки стеклянных пластин и твердофазного синтеза. Стеклянные пластины получены путем быстрого охлаждения расплава. Термические процессы в стеклообразных образцах были исследованы дифференциальным термическим анализом. Синтезированные материалы изучены дифракцией рентгеновского излучения. Для образца обработанного при температуре 710°C в течении 18 часов, остаточная поляризация 0.04 мК/см^2 была измерена при электрическом поле 49 кВ/см . Исследование оптической генерации второй гармоники (ГВГ) у образца $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ показало, что интенсивность ГВГ у этого образца в 1.9 раза выше, чем у известного оптического материала KN_2PO_4 .

1. Введение

Неорганические бораты представляют большой интерес, благодаря оптической нелинейности (НЛО), флюоресцентных, пьезоэлектрических и ферроэлектрических свойств. Они широко используются как ультрафиолетовые прозрачные материалы. В настоящее время довольно много работ, посвященных боратым материалам, обладающими НЛО. К таким материалам относятся литий триборат (LiB_3O_5) [1], цезий триборат (CsB_3O_5) [2], цезий- литий триборат $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ [3], β -барий борат ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) [4] и многие другие. Недавно, был представлен новый НЛО материал состава Bi_3TeVO_9 (ВТВО), обладающий значительной генерацией второй гармоники (ГВГ) среди известных боратных кристаллов [5]. Показано, что интенсивность ГВГ в ВТВО 20 раз выше чем в KN_2PO_4 (KDP). В боратных кристаллах, атом бора может входить соответственно как в треугольные кислородные группировки BO_3 , так и в тетраэдрические BO_4 . Эти боратные группы могут по разному объединяться в общей структуре материала, что в конечном итоге приводит к варьированию физических свойств. Именно понимание

образования множества структур может стать ключом для выявления возможности применения бората в нелинейной оптике [6]. В системе $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ были обнаружены по крайней мере три формирования: ZnB_4O_7 [7], $\text{Zn}_3\text{B}_2\text{O}_6$ [8], и $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ (ZBO) [9]. Существование ZBO структур было предложено Смитом и др. [9]. В этом же году эта структура была представлена С. Теролом и Мария Дж. Отерио [10]. Потом, структурные свойства более подробно были определены Смитом, Гарсия-Бланко и Ривоиром в 1964 году [11] и были переопределены Смит-Вердиером и Гарсия-Бланко в 1980 году [12] благодаря данным трехпространственного дифрактометра. В результате было показано, что ZBO принадлежит к кубической системе с пространственной группой $I\bar{4}3m$ и размером элементарной ячейки $a = b = c = 7.4659(3) \text{ \AA}$. Экспериментальная плотность равна 4.22 г/см^3 . Для получения ZBO кристаллов были применены различные методы синтеза, с проведением детального исследования их свойств. ZBO кубические кристаллы были выращены в стекломатрице и исследованы их люминесцентные свойства [10]. Затем, на основе метода Чохральского были выращены монокристаллы с большими размерами [13]. Кристаллы были оптического качества и имели гладкую поверхность (100). Позднее, были изучены фотолюминесцентные, термо-люминесцентные и электронно-парамагнитные резонансные свойства монокристаллов, полученных этим методом [14]. Для синтеза ZBO кристаллов был также применен зол-гель метод [15]. Этим методом при температуре 850°C были получены кубические кристаллы ZBO с размерами в диапазоне 400–600 нм. Расчеты теории функционала плотности показывают, что кристаллы принадлежат к классу полупроводников с косвенной запрещенной зоной около 3.289 эВ.

В настоящей работе представлены результаты выявляющие нелинейные электро-оптические свойства ZBO. Для исследования, получены поликристаллические образцы ZBO методом твердофазного синтеза и термически обработанные стеклянные пластины, полученных из расплава $4\text{ZnO}:3\text{B}_2\text{O}_3$. Полученные стеклопластинки после дифференциального термического анализа (ДТА) были подвержены термообработке и исследованию с помощью рентгеновского анализа. У всех образцов была выявлена нелинейная поляризационная зависимость от электрического поля. Результаты ГВГ исследования показали, что ZBO является новым нелинейно-оптический материал, который можно использовать для ГВГ с интенсивностью 1.9 раза превышающей интенсивности ГВГ KDP.

2. Методика эксперимента

Поликристаллические образцы были получены путем термообработки стеклопластин и твердофазного синтеза. Стеклообразные образцы в виде пластин получали плавлением шихтной смеси ZnO и H_3BO_3 в корундовом тигле с

выдержкой при температуре 1100°C в течение 10 минут. Далее из этого расплава методом быстрого охлаждения были получены стеклопластинки [16]. Молярное соотношение компонентов образцов, полученных как твердофазным синтезом, так и быстрым охлаждением расплава составляло $\text{ZnO}:\text{B}_2\text{O}_3=4:3$. На первом этапе характер кристаллизации стекла была изучена с ДТА на дериватографе Q-1500. На основе результатов ДТА для кристаллизации образцов стекла в печи «Nabertherm» были выбраны соответствующие температуры термообработки. Далее эти образцы исследовались рентгеновским дифракционным методом с использованием DRON-3 (порошковый метод, $\text{CuK}\alpha$ – излучение, Ni-фильтр). Сформированные кристаллические фазы были идентифицированы на базе данных JCPDS-ICDD PDF release 2008 [17]. Для исследования ферроэлектрических свойств использовался компьютерный метод, позволяющий компенсировать сдвиги фаз связанные с диэлектрическими потерями и проводимостью. Этот метод основан на известном методе Соуера и Тоуера [18] и позволяет измерить коэрцитивное поле и остаточную поляризацию в широком частотном диапазоне (10–5000 Гц). Для исследования нелинейных оптических свойств порошки синтезированного материала были спрессованы вручную в таблетки диаметром 7 мм. Все образцы имели одинаковую толщину. Как эталонный образец в виде таблетки с теми же размерами был использован известный оптический материал KH_2PO_4 (KDP). Измерения интенсивности генерации второй гармоники выполнялись измерительной техникой основанной на методе порошка Куртц и Пери [19]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Основное излучение лазера $\text{Nd}^{3+}:\text{YAP}$ освещает ячейку с тонким слоем порошка исследуемого материала. Сигнал второй гармоники регистрируется чувствительным фотодетектором, который помещен за узкополосным фильтром. Часть излучения, отраженная от светоделительной пластины, используется для регулирования интенсивности основного излучения лазера. Метод был протестирован измерением генерации второй гармоники в порошках йодата лития и KDP, используя излучение лазеров с модуляцией добротности. Использование лазера с модуляцией добротности позволило проводить измерения без линз.

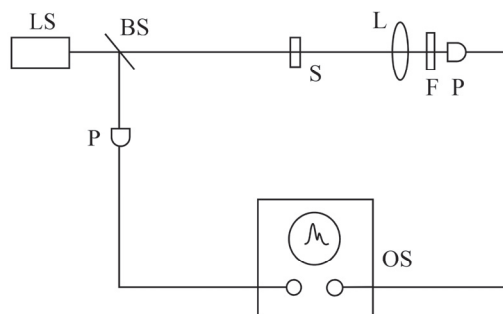


Рис.1. LS – лазер, BS – разделитель луча, S – образец, L – линзы, F – фильтр, P – фотодетектор, OS – осциллограф.

3. Результаты и обсуждение

Стеклопластинки толщиной 350 мкм, были получены путем быстрого охлаждения расплава. На рис. 2 представлена ДТА кривая порошка стекла. С учетом данных ДТА стеклопластинки были закристаллизованы путем термообработки при 710°C в течении 18 часов. Также, термической обработке при разных температурных режимах были подвержены спрессованные таблетки смеси ZnO и H_3BO_3 (молярное соотношение $4ZnO:3B_2O_3$). Рентгеновский анализ показал, что образцы в основном содержат ZnB_4O_7 , $Zn_3B_2O_6$ и ZBO фазы. Было выявлено, что высокая температура и длительность термообработки, увеличивают ZBO

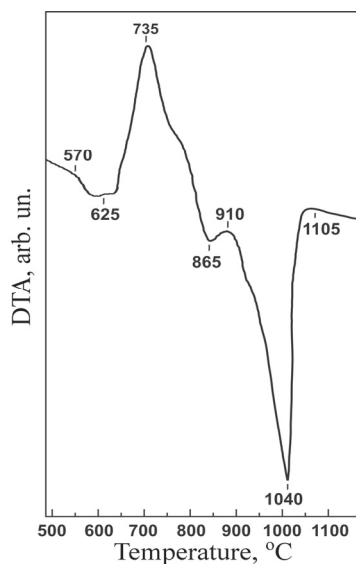


Рис.2. ДТА кривая полученных стекол.

фазу. В конечном итоге был отработан режим термообработки, позволяющую получить только ZBO фазу. Этот режим представляет собой последовательную термообработку при 800°C – 96ч и 850°C – 96ч. На рис.3 показана рентгеновская дифрактограмма образца, полученного при этом режиме, который показывает совпадение полученной фазы с ZBO соединением. Поляризация, индуцированная электрическим полем, была исследована с помощью ферроэлектрической измерительной установки, описанной выше.

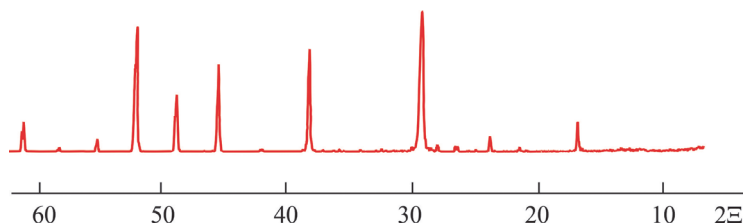


Рис.3. Дифрактограмма образца синтезированного при 800°C – 96 ч. и 850°C – 96 ч.

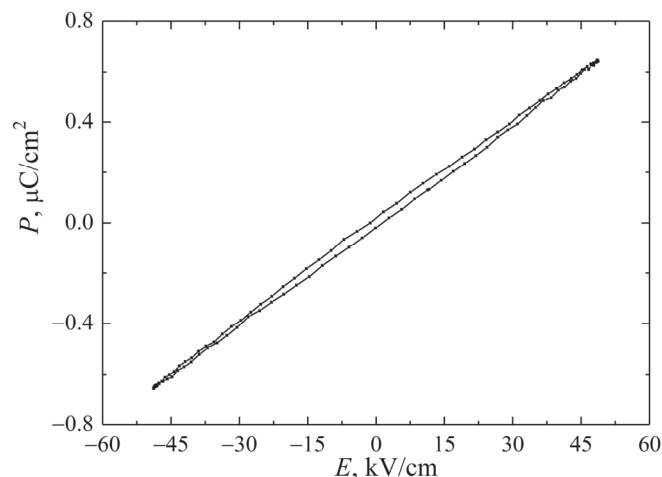


Рис.4. Зависимость поляризации от электрического поля для стеклопластин обработанных при температуре 710°C 18ч.

На рис. 4 показан результат измерения зависимости электрической поляризации стеклопластин от электрического поля. Максимальное электрическое поле, которое можно было применить к образцу, составлял 49 кВ/см. Эта величина было недостаточной, чтобы полностью открыть петлю гистерезиса и определить остаточную поляризацию, которую можно достичь. Тем не менее, это поле было достаточным, чтобы обнаружить нелинейное поляризационное поведение в зависимости от электрического поля. Рис.4 также показывает, что можно получить остаточную поляризацию до 0.04 мкК/см² в упомянутом диапазоне электрического поля. Для обнаружения нелинейных оптических свойств ZBO, были сделаны измерения интенсивности ГВГ в порошках образцов, изготовлен-

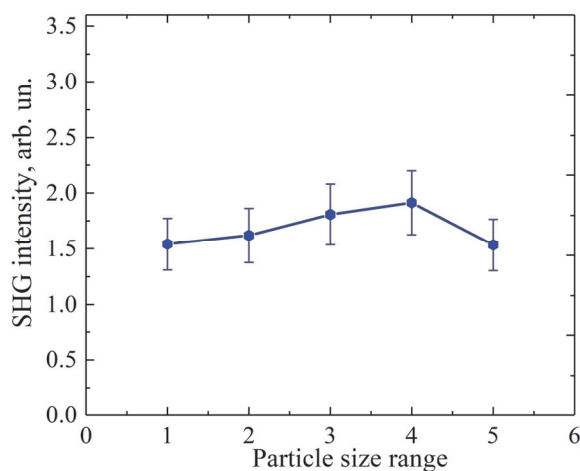


Рис.5. Зависимость интенсивности ГВГ в $Zn_4B_6O_{13}$ от размеров частиц. Числа на оси диапазона размеров частиц показывают, что размер частиц материала находится в диапазоне 1 – больше 150 мкм, 2 – 100–150 мкм, 3 – 70–100 мкм, 4 – 40–70 мкм, 5 – меньше 40 мкм.

ных при $800^{\circ}\text{C} - 96 \text{ ч}$ и $850^{\circ}\text{C} - 96 \text{ ч}$. Рисунок 5 показывает соотношение интенсивности ГВГ в образцах с эталонным образцом KDP. В измерениях были использованы порошки с разными размерами частиц. Как видно из рисунка во всех образцах интенсивность ГВГ 1.5 раз больше чем KDP. Максимальное значение 1.9 получено для образца, который содержит ZBO частицы размером 70–100 мкм. Полученные результаты показывают, что ZBO является новым нелинейным материалом и может быть использован для преобразования частоты. Подробное исследование ГВГ в монокристаллах ZBO высокого качества может открыть многообещающие перспективы для этого материала во многих различных применениях.

4. Заключение

Таким образом, $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ исследован и представлен как новый нелинейный оптический материал. Цинк боратные поликристаллические образцы были получены методом термической обработки стеклянных пластин и твердофазовым синтезом. Для получения стеклянных пластин использована техника быстрого охлаждения расплава. Кристаллографические характеристики полученных пластин были изучены методом дифференциального термического анализа. При обработке образца $800^{\circ}\text{C} - 96 \text{ ч}$ и $850^{\circ}\text{C} - 96 \text{ ч}$ была получена только $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ фаза. Также, обнаружена нелинейная поляризационная зависимость от электрического поля. Остаточная поляризация до 0.04 мК/см^2 измерена для стеклянных пластин обработанных при $710^{\circ}\text{C} - 18 \text{ ч}$, при электрическом поле до 49 кВ/см . Была измерена интенсивность генерации второй гармоники в порошках $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ с разными размерами частиц. Установлено, что интенсивность ГВГ $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 1.9 раз превышает интенсивность ГВГ известного оптического материала KDP.

Автор выражает благодарность господину О. Алексанян из OMEGA ООО и др. И. Арутюнян из кафедры оптики Ереванского государственного университета за плодотворную дискуссию.

Данная работа была выполнена при поддержке OMEGA ООО и Университета Электронных Наук и Технологий Китая.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R. Li, Sh. Lin. J. Opt. Soc. Am. B, **6**, 616 (1989).
2. Y. Wu, T. Sasaki, S. Nakai, A. Yokotani, H. Tang, Ch. Chen. Appl. Phys. Lett., **62**, 2614 (1993).
3. Y. Mori, I. Kuroda, S. Nakajima, T. Sasaki, S. Nakai. Appl. Phys. Lett., **67**, 1818 (1995).
4. D.B. Studebaker, G. T. Stauff, T. J. Marks, H. Zhou, G. K. Wong. Appl. Phys. Lett., **70**, 565 (1997).
5. M. Xia, X. Jiang, Zh. Lin, R. Li. J. Am. Chem. Soc., **138**, 14190 (2016).

6. **P. Becker.** Adv. Mater., **10**, 979 (1998).
7. **M. Martinez-Ripoll, S. Martínez-Carrera, S. García-Blanco.** Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Eng. Mater., **27**, 672 (1971).
8. **S. Garcia-Blanco, J. Fayos.** Z. Kristallogr., **127**, 145 (1968).
9. **P. Smith, S. Garcia-Blanco, L. Rivoir.** Z. Kristallogr., **115**, 460 (1961).
10. **S. Terol, M.J. Oterio.** Z. Naturforschg A, **16**, 920 (1961).
11. **P. Smith, S. Garcia-Blanco, L. Rivoir.** Z. Kristallogr., **119**, 375 (1964).
12. **P. Smith-Verdier, S. Garcia-Blanco.** Z. Kristallogr., **151**, 175 (1980).
13. **L. Bohaty, S. Haussuhl, J. Liebertz, S. Stahr.** Z. Kristallogr., **161**, 157 (1982).
14. **A. Meijerink, G. Blasse, M. Glasbeek.** J. Phys.: Condens. Matter, **2**, 6303 (1990).
15. **A. Alemi, N. Mohseni, M. Dolatyari, A. Bakhtiari.** Int. J. Bio-Inorg. Hybd. Nanomat., **1**, 79 (2012).
16. **R. Hovhannisyán, H. Alexanyan, M. Hovhannisyán, B. Petrosyan, V. Harutyunyan.** Chapter 3, Ferroelectrics – Physical Effects, InTech, pp. 49-76 (2011).
17. International Center for Diffraction Data [ICDD] (2008). Powder Diffraction Fails, PDF-2 release database, Pennsylvania, USA, ISSN 1084-3116.
18. **C.B. Sawyer, C.H. Tower.** Phys. Rev., **35**, 269 (1930).
19. **S.K. Kurtz, T.T. Perry.** J. Appl. Phys., **39**, 3798 (1968).

SYNTHESIS AND NONLINEAR ELECTROOPTICAL PROPERTIES OF $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$

V.G. HARUTYUNYAN

This paper reports the results of the investigation of second order optical nonlinearity as well as polarization nonlinear behavior of $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$. For experiments samples were prepared by thermal treatment of glass tapes and solid state synthesis. The tapes were obtained by a rapid melt quenching technique. The thermal processes in the obtained glasses were investigated by differential thermal analysis. The synthesized materials were studied by X-ray diffraction. For the sample thermally treated at 710°C for 18 h, the remnant polarization up to 0.04 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ was measured under an electric field of 49 kV/cm. It was shown that second harmonic optical generation intensity of $\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$ 1.9 times higher than that of well-known optical material KH_2PO_4 .