

СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ LI-AG-GA-SE

✉ К. Е. Коржнева^{1,2}, Л. И. Исаенко^{1,2}, М. С. Молокеев^{3,4},
А. А. Голошумова^{1,2}, А. Ф. Курусъ^{1,2}

¹ *Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

³ *Институт физики им. Л. В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия*

⁴ *Дальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия*

✉ ksenia_korzheva@mail.ru

Исследование структуры нелинейно-оптических кристаллов для преобразования частоты лазерного излучения в ИК-диапазоне базируется на многокомпонентных халькогенидных соединениях. Халькогениды обычно обладают большим структурным разнообразием, достигаемым частичным или полным замещением атомов в решетке. Это помогает найти оптимальное решение при создании материала с требуемыми характеристиками и позволяет достичь компромисса в нелинейно-оптических свойствах кристаллов. Информация об их структуре обеспечивает эффективный поиск материалов, характеризующихся совокупностью свойств, в частности нелинейных параметров, стабильности и области прозрачности. Акценты в исследованиях халькогенидов, как правило, делаются на определении типа наиболее стабильной и наилучшей структуры. Изменяя состав материалов, мы можем наблюдать эволюцию структуры и создавать соединения с нужными свойствами. В последнее время увеличилось число работ, посвященных выявлению тенденций, определяющих эффективность кристаллов нелинейно-оптических халькогенидов среднего ИК-диапазона путем их изменения состава.

Задача данной работы — оценить поле стабильности двух структур (орторомбическая для LiGaSe_2 и тетрагональная для AgGaSe_2) при замене атомов Ag на Li в решетке AgGaSe_2 .

В системе Li-Ag-Ga-Se можно выделить два исходных соединения AgGaSe_2 (I-42d, рис. 1, b) и LiGaSe_2 ($\text{Pna}2_1$, рис. 1, d), ряд твердых растворов, где $0,5 \leq x \leq 0,9$ (I-42d, рис. 1, a), орторомбическая переходная фаза ($\text{Pna}2_1$, рис. 1, c) $x = 0,98$. Структурный анализ показал, что параметры решетки изменяются незначительно в интервале существования тетрагональной модификации вплоть до перехода к орторомбической модификации. Наибольшие изменения наблюдаются при содержании лития $x = 0,98$.

Несмотря на принадлежность к той же тетрагональной фазе (I-42d), что и у AgGaSe_2 , при содержании Li около 0,25 была обнаружена отличающаяся структура. У соединения с $x = 0,25$ наблюдаются другие положения атомов в решетке, т. е. иные положения тетраэдров $[\text{Ag}(\text{Li})\text{Se}_4]$ и $[\text{GaSe}_4]$ по сравнению с соединением, в котором содержание Li составляет от 0,5 до 0,9 и AgGaSe_2 . Эту фазу планируется более подробно исследовать в будущем.

Тетрагональная структура $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0,5 \leq x \leq 0,9$), рис. 1, a, построена из тетраэдров AgSe_4 и GaSe_4 , связанных через общие вершины. В работе Н.-М Zhou с соавт. [1] был введен критерий f , отображающий смещение атомов Se и искажение тетраэдров относительно идеальной структуры ZnSe. Наши исследования показали, что степень искажения в $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0,5 \leq x \leq 0,9$) увеличивается в зависимости от концентрации Li. Наибольшее искажение

наблюдается при $x = 0,8$, при котором обнаруживается наибольшее значение нелинейности. Увеличение степени искажения является следствием несоответствия размеров и различий в зарядах между атомами Li(Ag) и Ga. Это может приводить к изменению нелинейных свойств твердого раствора.

Орторомбическая фаза, зафиксированная при содержании Li (0,98), рис. 1, *c*, является переходной между твердым раствором и чистым LiGaSe_2 (рис. 1, *d*). Небольшое добавление Ag к LiGaSe_2 сильно искажает LiSe_4 тетраэдр. Атом Li(Ag) смещается к одному из оснований треугольника, состоящего из двух атомов Se1 и одного атома Se2.

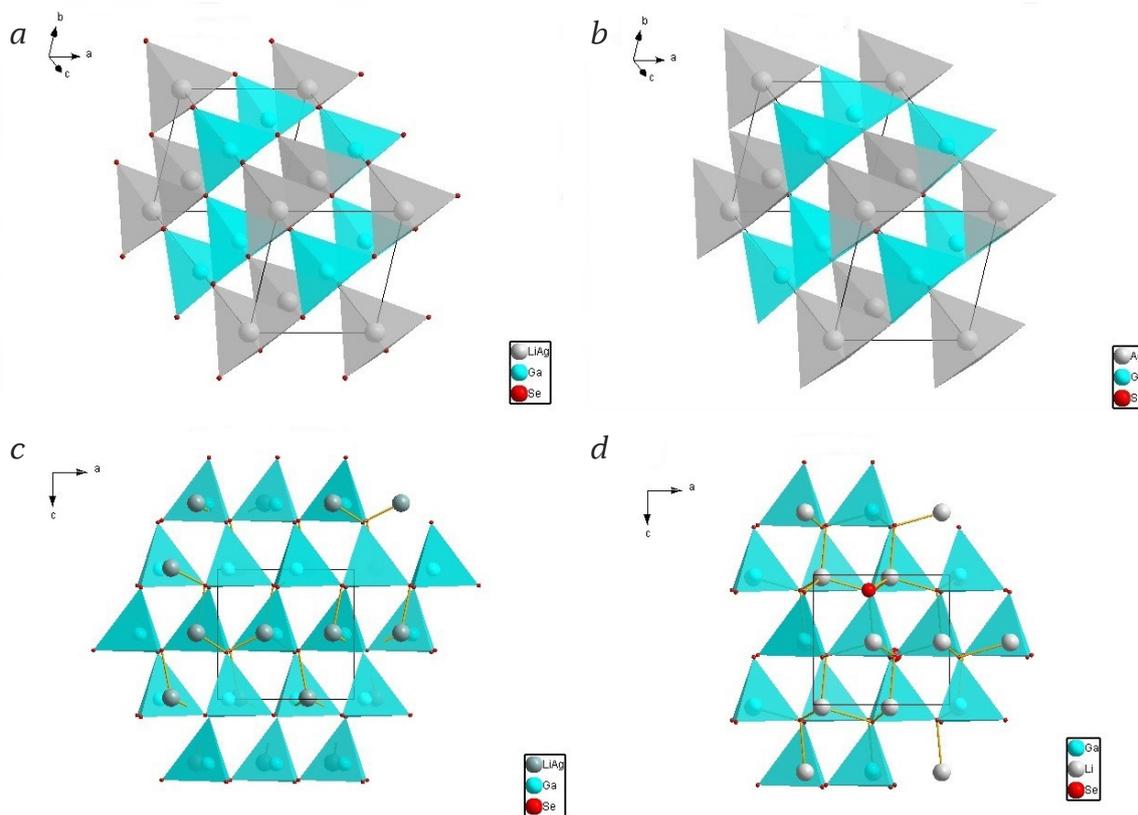


Рис. 1. *a* — кристаллическая структура твердого раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0,5 \leq x \leq 0,9$) в плоскости $(-1,1,1)$; *b* — AgGaSe_2 в плоскости $(-1,1,1)$; *c* — $\text{Li}_{0,98}\text{Ag}_{0,02}\text{GaSe}_2$ в плоскости ac ; *d* — LiGaSe_2 в плоскости ac

Исследуя зависимость нелинейных коэффициентов и искажения структуры f от содержания Li в кристаллах твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0,5 \leq x \leq 0,9$), мы выявили, что нелинейность хорошо коррелирует со степенью искажения структуры. Проведенные исследования показали, что кристаллы $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ ($0,5 \leq x \leq 0,9$) могут быть использованы для применения в преобразователях частоты лазерного излучения среднего ИК-диапазона.

Список литературы

1. Zhou H.-M., Xiong L., Chen L., Wu. L.-M. Dislocations that Decrease Size Mismatch within the Lattice Leading to Ultrawide Band Gap, Large Second-Order Susceptibility, and High Nonlinear Optical Performance of AgGaS_2 // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. Vol. 58. P. 9979.