

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В РЯДУ НЕЛИНЕЙНЫХ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ ПРИ ВАРЬИРОВАНИИ СОСТАВА*

✉ К. Е. Коржнева^{1,2}, С. И. Лобанов^{1,2}, С. А. Громилов^{1,3}, Л. И. Исаенко^{1,2}

¹ Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

² Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

³ Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

✉ ksenia_korzhneva@mail.ru

Тройные и четверные халькогениды являются одними из наиболее благоприятных кандидатов на роль инфракрасных нелинейно-оптических (ИК-НЛО) материалов. Благодаря разнообразию структур при полном и частичном замещении атомов можно создать кристаллы, характеризующиеся совокупностью оптимальных характеристик для эффективного преобразования частоты лазерного излучения в среднем ИК-диапазоне. Можно достичь баланса между высокой нелинейной восприимчивостью и лучевой стойкостью и при этом реализовать достаточный коэффициент двулучепреломления, обеспечивающий широкий спектральный диапазон преобразований. В соединениях $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ катион серебра, как правило, образует стабильные ковалентные связи с S и Se, что способствует получению больших NLO-откликов. Щелочные металлы с S и Se, напротив, образуют в основном ионные связи, которые вносят незначительный вклад в генерацию второй гармоники, но влияют на пространственное расположение фрагментов в структуре, определенным образом меняя свойства кристаллов. Катионы In, как правило, образуют тетраэдры с S и Se и вносят значительный вклад в NLO-свойства соединений.

Целью работы было определить структурные искажения в ряду твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$, где x (содержание Li) меняется от 0 до 1.

В системе $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ существует два исходных соединения LiInSe_2 ($\text{Pna}2_1$), AgInSe_2 (I-42d), и два твердых раствора $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ ($x = 0,07$, I-42d), $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ ($x = 0,55, 0,78, 0,81$, $\text{Pna}2_1$). Параметры и объем элементарной решетки незначительно уменьшаются от AgInSe_2 до $\text{Li}_{0,37}\text{Ag}_{0,63}\text{InSe}_2$ для тетрагонального ряда и более существенно от $\text{Li}_{0,55}\text{Ag}_{0,65}\text{InSe}_2$ до LiInSe_2 для ромбического ряда.

Все структуры сложены тетраэдрами $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$ и InSe_4 , которые направлены вершинами по оси c и имеют упорядоченное положение. Сравнение структур AgInSe_2 с $\text{Li}_{0,2}\text{Ag}_{0,8}\text{InSe}_2$ и LiInSe_2 с $\text{Li}_{0,81}\text{Ag}_{0,19}\text{InSe}_2$ показало, что положения атомов и, соответственно, положения тетраэдров в их решетках различаются. Причиной различий является то, что эти структуры инвертированы по отношению друг к другу (энантиомеры). По мере увеличения содержания Li от чистого AgInSe_2 до LiInSe_2 происходит уменьшение размеров тетраэдров $\text{Li}(\text{Ag})\text{Se}_4$. При этом размер тетраэдров InSe_4 изменяется незначительно.

На рис. 1 изображена зависимость угла $\text{Li}(\text{Ag})\text{-Se-In}$ от содержания Li в тетрагональной ($0 \leq x \leq 0,7$) и ромбической ($0,55 \leq x \leq 1$) структурах. В первой структуре (I-42d) наблюдается только одно положение атома Se, во второй ($\text{Pna}2_1$) — обнаружено два разных положения атома

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-12-00085-Р) и частично выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН.

© К. Е. Коржнева, С. И. Лобанов, С. А. Громилов, Л. И. Исаенко, 2023

Se. По мере увеличения содержания Li от 0 до 07 в структуре тетрагональной фазы происходит незначительно увеличение угла Li(Ag)-Se-In и малое уменьшение длины связи Ag(Li)-In. В ромбическом ряду, напротив, по мере увеличения Li от 0,55 до 1 происходит увеличение угла Li(Ag)-Se₁-In и уменьшение угла Li(Ag)-Se₂-In, при этом длина связи Li(Ag)-In (через Se₁) увеличивается, а длина связи Li(Ag)-In (через Se₂) уменьшается.

Для тетрагонального твердого раствора можно представить отношение длин связей In(Ga)-Se(S) к Ag(Li)-Se(S) как ω ($\omega = d(\text{In(Ga)-Se(S)}/\text{Li(Ag)-Se(S)})$). В этом случае структурные данные могут быть представлены в виде зависимости $2a/c$ от ω . На рис. 2 показано сравнение данных для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ [1], $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ [2] и $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$. Таким образом, структурные искажения более выражены для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$, чем для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ и $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$. Эти данные могут объяснить ограниченную область кристаллизации тетрагональной структуры $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ по сравнению с $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$.

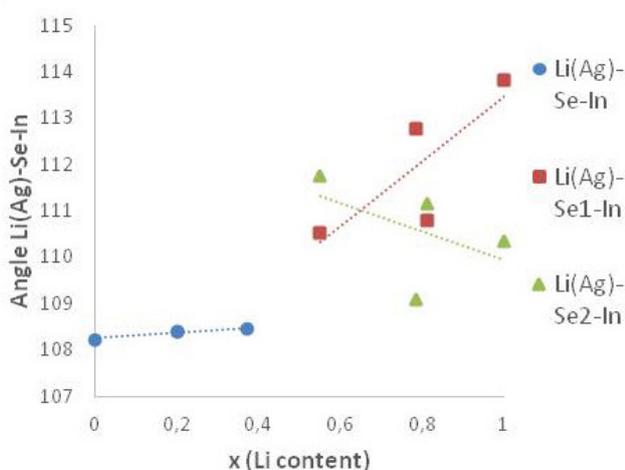


Рис. 1. Угол Li(Ag)-Se-In в зависимости от содержания Li для тетрагональных (синие точки) и ромбических (красные квадраты и зеленые треугольники) твердых растворов

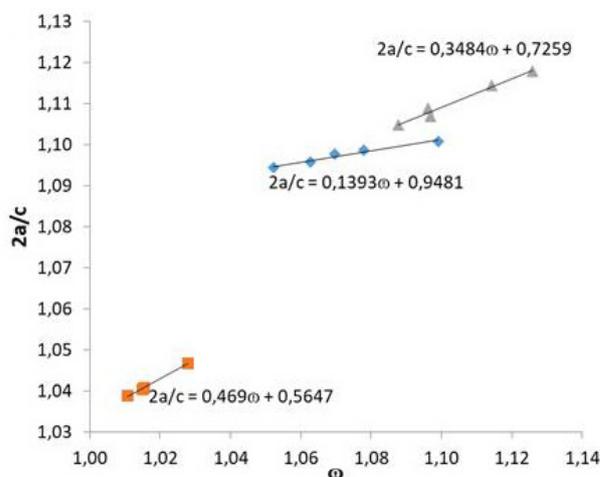


Рис. 2. Зависимость $2a/c$ от ω для $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$ [1, синие ромбы], $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ [2, серые треугольники] и $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ при увеличении содержания Li (тетрагональная структура, красные квадраты)

В данной работе исследован ряд твердых растворов $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$, в которых содержание x варьируется от 0 до 1. По сравнению с другими халькогенидами, такими как $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaS}_2$ и $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$, структурные искажения в $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ гораздо более заметны. Это может объяснить ограниченную область кристаллизации тетрагональной структуры $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$. В ряду $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{InSe}_2$ определен состав $x = 0,78$ с максимальным искажением структуры. Его можно рассматривать как потенциально перспективный нелинейный материал для ИК-диапазона.

Список литературы

1. Isaenko L., Dong L., Kurus A. et al. $\text{Li}_x\text{Ag}_{1-x}\text{GaSe}_2$: Interplay Between Lithium and Silver in Mid-Infrared Nonlinear Optical Chalcogenides // Adv. Optical Mater. 2022. P. 2201727.
2. Zhou W. F., Yao W. D., Zhang Q. et al. Introduction of Li into Ag-Based Noncentrosymmetric Sulfides for High-Performance Infrared Nonlinear Optical Materials // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60. P. 5198–5205.