

# Систематизация взаимосвязи «состав – структура – нелинейно-оптические свойства» кристаллов алюминатов

Б. И. Кидяров<sup>1</sup>, В. В. Атучин<sup>1</sup>

Установлена взаимосвязь структуры, микроструктуры и нелинейно-оптических свойств нецентросимметричных кристаллов простых и бинарных алюминатов. Показано, что на карте двух кратчайших длин химических связей кристаллы алюминатов располагаются внутри розетки из трех пересекающихся эллипсов. Выявлена комбинация длин химических связей в этих оксидах, при которой наблюдаются наивысшие нелинейно-оптические свойства. Обсуждены развитые и предложенные ранее принципы поиска и дизайна нелинейно-оптических материалов.

*Ключевые слова:* алюминаты, структура, микроструктура, нелинейно-оптические свойства.

## 1. Введение

Изучение и систематизация нелинейно-оптических (НЛО) свойств кристаллов представляет большой интерес для фундаментальной и прикладной кристаллофизики и нелинейной оптики. Известны многочисленные применения НЛО кристаллов для создания устройств оптоэлектроники и интегральной оптики, таких как приборы ночного видения, контроля и анализа атмосферы (лидары), ультрафиолетовые источники излучения и других элементов оптических схем, функционирование которых основано на эффекте преобразования оптических частот. НЛО свойствами обладают только кристаллы с нецентросимметричной (НЦС) структурой, а полный набор «ацентричных» свойств кристаллов однозначно предопределяется их сингонией и точечной симметрией [1]. В частности, НЛО кристаллы кубической структуры не обладают способностью к генерации второй гармоники (ГВГ) лазерного излучения. Величина НЛО восприимчивости кристалла  $\chi^{(2)}$  зависит от его кристаллографической структуры, оптического качества и совершенства, а её измерение требует тщательной подготовки оптического элемента заданного размера и кристаллографической ориентации. Первоначальная оценка уровня  $\chi^{(2)}$  для нового соединения обычно производится по известной порошковой методике, что позволяет на первом этапе поиска новых материалов избежать необходимости выращивания крупных образцов кристаллов высокого качества [2]. В настоящее время накопленные данные по НЛО свойствам и кристаллической структуре многих оксидных, сульфидных и других классов кристаллов позволяют достаточно детально сопоставить микроструктурные и физические свойства избранной группы кристаллов, в частности, оценить имеющиеся данные по НЛО восприимчивости и дать некоторые прогнозы по поиску новых перспективных кристаллов среди соединений того или иного химического класса [3]. В данной работе такой анализ произведён для кристаллов алюминатов, поскольку алюминий является третьим элементом по числу Кларка в земной коре, а минералы алюмосиликатов наиболее распространены в природе.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке СО РАН, междисциплинарный интеграционный проект № 34-2009.

## 2. Сводка структурных и нелинейно-оптических свойств алюминатов

### 2.1. Табличные данные

Собраны известные экспериментальные данные по структуре, длинам связей и НЛО свойствам свыше 160 НЦС алюминатов, кристаллическая структура которых надёжно установлена методом рентгеновского или нейтронного анализов. Данные порошковой рентгенографии учтены, только если  $R(F) < 0.15$ . Состав бинарных алюминатов имеет химические формулы  $M_nM_mAl_pO_t$ ,  $M_nE_mAl_pO_t$  или  $E_nE_mAl_pO_t$ , в которых катионы типа E и M подчиняются соотношению  $123 \text{ пм} \leq L(E-O) \leq A < L(M-O)$ , где  $L$  – кратчайшая длина химической связи,  $A = 202 \text{ пм}$  – её значение для «правой» границы «ацентричности». Для примера в представленную ниже таблицу включены данные по структуре и длинам оксидной связи только полярных НЦС кристаллов I – III аффинных групп, а также неполярных кристаллов, для которых известны ацентричные свойства ( $\chi^{(2)} \geq 0.2 \text{ пм/В}$ ).

Таблица. Состав, структура, кратчайшие длины химической связи  $L(M-O, E-O)$  простых и бинарных НЦС полярных кристаллов алюминатов.  
 $\chi^{(2)}$  – максимальная нелинейно-оптическая восприимчивость.

№	Химическая формула	Симметрия	$L$ , пм			$\chi^{(2)}$ пм/В
			M/E-O	M/E-O	Al-O	
1	$Li_2(Cr_2Al)SbO_8$	$C_{6v}$	196	184	-	
2	$Li_2(CrAl_2)SbO_8$	$C_{6v}$	199	178	-	
3	$CaAl_{12}O_{19}$	$C_{6v}$	270	270	174	
4	$AlPO_4$ (593K)	$C_{6v}$	145.9	145.9	166.2	
1	$KAlSiO_4$	$C_{3v}$	296.2	158.1	158.1	
2	$BiAlO_3$	$C_{3v}$	225.4	225.4	185.3	
3	$AlAsO_4$	$C_{3v}$	175	175	-	
1	$Li_3AlGeO_5$	$C_{2v}$	185	172.8	175.7	
2	$NaAlO_2$	$C_{2v}$	231.2	231.2	174.1	
3	$NaAlSiO_4$	$C_{2v}$	226	160	-	
4	$K_3Al_2As_{1.92}P_{1.08}O_{12}$	$C_{2v}$	262.1	152.4	-	
5	$K_2NbAlO_2[(As_{0.8}Nb_{0.2})O_4]_2$	$C_{2v}$	270	166.8	185.8	
6	$RbAlSiO_4$	$C_{2v}$	291.0	-	172.4	
7	$CsAlSi_5O_{12}$	$C_{2v}$	342.6	158.1	158.1	
8	$CsAl_3(P_3O_{10})_2$	$C_{2v}$	302.71	148.02	-	
9	$\beta\text{-AgAlO}_2$	$C_{2v}$	235	235	175	
10	$Ca_5Al_6O_{14}$	$C_{2v}$	228.3	228.3	172.7	
11	$Ca_2AlGaO_5$	$C_{2v}$	232.8	190.2	-	
12	$\alpha\text{-Ca}_8[Al_{12}O_{24}](MoO_4)_2$	$C_{2v}$	221.7	171.9	-	
13	$Ca_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$	$C_{2v}$	230.1	175	-	
14	$Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$	$C_{2v}$	244.8	179.4	179.4	
15	$Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$	$C_{2v}$	244.8	178.8	178.8	
16	$Ca_2FeAlO_5$	$C_{2v}$	231.3	193.3	-	
17	$Ca_3CoAl_4O_{10}$	$C_{2v}$	226	196	-	
18	$Al_5BO_9$	$C_{2v}$	135.9	135.9	184.6	
19	$K_2Al_2B_2O_7$	$C_{2v}$	270.25	136.8	-	0.45
20	$Al_6Ti_2O_{13}$	$C_{2v}$	178.9	178.9	179.0	
21	$CaAlBO_4$	$C_{2v}$	232.7	-	172.1	
22	$Al_{6.62}Cr_{1.38}B_4O_{36}$	$C_{2v}$	186.7	-	172.7	
23	$AlPO_4$	$C_{2v}$	131	131	154	

1	$\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$	$C_s$	222	222	170	
2	$\text{AlPO}_4$	$C_s$	151.6	151.6	172.8	
3	$\text{La}_3\text{Ti}_5\text{Al}_{15}\text{O}_{37}$	$C_s$	252.0	167	153	
4	$\alpha\text{-Rb}_5\text{Al}(\text{MoO}_4)_4$	$C_s$	283.7	-	189.7	
5	$\text{CuAlInO}_4$	$C_s$	219	185	-	
1	$\text{K}_{1.4}\text{Na}_{5.5}\text{Ca}_{0.3}\text{Al}_{7.5}\text{Si}_{8.5}\text{O}_{32}$	$C_6$	305.1	251.2	-	
2	$\text{BaAl}_2\text{O}_4$	$C_6$	261.7	261.7	-	0.18
3	$\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$	$C_6$	264	161	-	
4	$\text{BaFe}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$	$C_6$	261.1	170.1	170.1	
5	$\text{SrAl}_2\text{O}_4$ (1073K)	$C_6$	257	257	156	
6	$\text{BaAl}_{1.88}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_4$	$C_6$	266.0	162.7	162.7	
7	$\text{Al}(\text{IO}_3)_3$	$C_6$	178.3	178.3	189.4	13.7
8	$\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{HIO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$C_6$	256	176.9	186.5	10
1	$\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}$	$C_3$	253.0	253.0	166	
1	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$C_2$	231.0	157.4	-	
2	$\text{SrAl}_2\text{O}_4$	$C_2$	251	251	172.9	0.57
3	$\text{Al}_{0.33}\text{Ta}_{15}\text{W}_{0.66}\text{O}_{40}$	$C_2$	166	166	193	
4	$\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$C_2$	231.8	135.3	184.3	1.4
5	$\text{Li}_{1.30}\text{Na}_{0.53}[\text{Al}_{1.83}\text{Si}_{4.17}]_{12}$	$C_2$	228	193	-	
6	$\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$	$C_2$	171.2	171.2	171.8	
7	$\text{Cs}_{0.35}\text{Al}_{0.35}\text{Si}_{2.65}\text{O}_6$	$C_2$	324.6	159.4	159.4	
1	$\text{PbAl}_2\text{O}_4$	$C_1$	226	226	174	
2	$\text{AlPO}_4$	$C_1$	151.5	151.5	172.6	
3	$\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$C_1$	256.6	178.8	186.2	7
1	$\text{NaAlGeO}_4$	$T$	-	-	-	0.125
1	$\text{AlPO}_4$	$D_3$	152	152	173.2	0.41
2	$\text{AlAsO}_4$ ( $10^{-4}$ GPa)	$D_3$	166.4	166.4	174.1	1.53
3	$\text{YAl}_3[\text{BO}_3]_4$	$D_3$	232.1	131	183.7	1.4
4	$\text{YbAl}_3(\text{BO}_3)_4$	$D_3$	229.5	-	185.9	1.4
5	$\text{BiAlGa}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$D_3$	238	135	-	0.8
6	$\text{BaAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$D_3$	274.60	-	166.5	0.75
7	$\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$	$D_3$	257.8	-	168.5	0.9

## 2.2. Симметрия и статистика

На рис.1 построена гистограмма распределения 9 полярных и 10 неполярных НЦС структур алюминатов по группам точечной симметрии в сравнении с кристаллами силикатов [4].

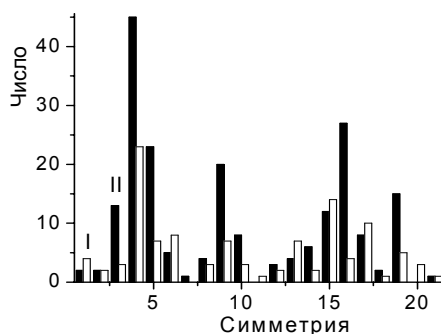


Рис.1. Распределение кристаллов алюминатов (светлые - I) и силикатов (тёмные - II) по точечным группам симметрии. 1 -  $C_{6v}$ , 2 -  $C_{4v}$ , 3 -  $C_{3v}$ , 4 -  $C_{2v}$ , 5 -  $C_s$ , 6 -  $C_6$ , 7 -  $C_4$ , 8 -  $C_3$ , 9 -  $C_2$ , 10 -  $C_1$ , 11 -  $O$ , 12 -  $T$ , 13 -  $D_6$ , 14 -  $D_4$ , 15 -  $D_3$ , 16 -  $D_2$ , 17 -  $D_{2d}$ , 18 -  $S_4$ , 19 -  $T_d$ , 20 -  $D_{3h}$ , 21 -  $C_{3h}$ .

Видно, что общий вид данных гистограмм является резко немонотонным, при этом отдельные структуры пока не найдены в этих классах оксидов (7 -  $C_4$ , 12 -  $T$ ). Как и для других классов оксидов, наибольшее число известных структур относится к полярному классу  $C_{2v}$ , в то время как среди неполярных фаз наибольшее число кристаллов наблюдается для тригональной модификации (15 -  $D_3$ ). По сравнению с силикатами среди алюминатов несколько понижена доля тригональных и моноклинных полярных фаз ( $C_{3v}$ ,  $C_s$ ,  $C_2$ ), но повышена доля гексагональных ( $C_{6v}$ ,  $C_6$ ,  $D_6$ ) и тригональных ( $D_3$ ) кристаллов. Кроме того, доли ромбических кристаллов  $C_{2v}$ ,  $D_2$  и кубических  $T_d$  значительно меньше, чем эти составляющие для силикатов. Следовательно, как и в других случаях, определённая специфика химических связей проявляется не только в свойствах кристаллов, но и в законах кристаллогенезиса, а соответственно и в численности тех или иных кристаллических структур [5].

### 3. Взаимосвязь «состав – структура – нелинейно-оптические свойства»

В соответствии с нашей методологией на плоскости длин химических связей (ДХС) построены розетки из трёх пересекающихся эллипсов «ацентричности» (I – III) для кристаллов простых и бинарных алюминатов сегнетоэластиков и параэластиков [4]. Указанные розетки эллипсов представлены соответственно на рис.2 и рис.3. Здесь для наглядности построения и требуемой таксономии множества НЦС кристаллов впервые добавлены вспомогательные эллипсы IV – V. Видно, что на ДХС плоскости НЦС кристаллы находятся внутри трёх эллипсов (I – III), в то время как centrosymmetric (ЦС) – на всей плоскости  $L(E-O) - L(M-O)$ . Наблюдаются специфические случаи нахождения НЦС алюминатов вне эллипсов «ацентричности», однако НЛО свойства для таких алюминатов близки к нулю и не могут быть измерены современными методами. Пересечение эллипсов I – V разбивает розетку на 12 подобластей, симметричных относительно биссектрисы координатного угла. В них расположены кристаллы различных структур и с разным уровнем  $\chi^{(2)}$ .

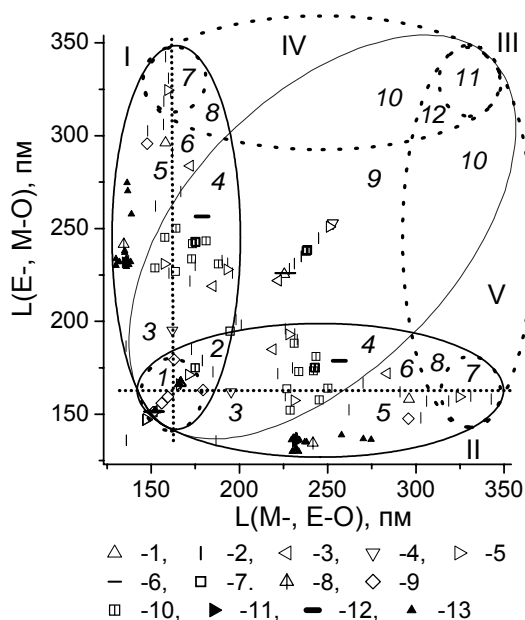


Рис. 2. Розетка эллипсов «ацентричности» для кристаллов потенциальных сегнетоэластиков бинарных алюминатов. Здесь: 1 -  $C_{3v}$ , 2 -  $C_{2v}$ , 3 -  $C_s$ , 4 -  $C_3$ , 5, 11 -  $C_2$ , 6, 12 -  $C_1$ , 7 -  $D_4$ , 8, 13 -  $D_3$ , 9 -  $D_2$ , 10 -  $D_{2d}$ . Тёмные точки 11-13 обозначают кристаллы с высокими НЛО свойствами  $\chi^{(2)}$ .

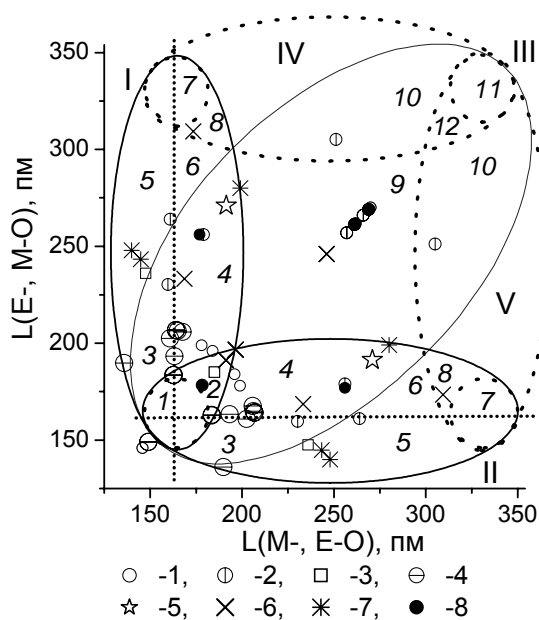


Рис. 3. Розетка эллипсов «ацентричности» для кристаллов-параэластиков бинарных алюминатов. Здесь: 1 -  $C_{6v}$ , 2, 8 -  $C_6$ , 3 -  $O$ , 4 -  $D_6$ , 5 -  $D_{3h}$ , 6 -  $T_d$ , 7 -  $D_{3h}$ . Тёмные точки 8 обозначают кристаллы с высокими НЛО свойствами  $\chi^{(2)}$ .

На рис. 2 – 3 кристаллы с измеримой НЛО восприимчивостью ( $\chi^{(2)} > 0.05$  пм/В) выделены тёмными точками. Они принадлежат к ограниченному числу кристаллов полярных гексагональной ( $C_6$ ), триклинной ( $C_1$ ), моноклинной ( $C_2$ ) сингоний и неполярной тригональной структуре ( $D_3$ ). Кристаллы с более высокой НЛО восприимчивостью расположены преимущественно в соседних областях 4 и 9, относящихся к правой части вертикального и к верхней части горизонтального эллипсов «ацентричности» (область 4), а также к центральному наибольшему эллипсу (область 9) вне общей части эллипсов I – II. Наибольшее значение  $\chi^{(2)}$  наблюдается для полярных структур иодатов-алюминатов  $C_6$  ( $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 2\text{HIO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{IO}_3)_3$ ) и  $C_1$  ( $\text{Al}(\text{IO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), относящихся к типам  $\text{M}_n\text{Al}_p\text{I}_m\text{O}_t$  и  $\text{Al}_p\text{I}_m\text{O}_t$ . В центральном эллипсе III вне областей пересечения с эллипсами I – II находится основная часть кристаллов  $\text{M}_n^1\text{M}_m^2\text{AlO}_t$  типа, в то время как внутри вертикального I и горизонтального II эллипсов расположена значительная часть кристаллов  $\text{M}_n\text{E}_m\text{Al}_p\text{O}_t$  типа, а в пересечении эллипсов I – II – практически все кристаллы  $\text{E}_n^1\text{E}_m^2\text{Al}_p\text{O}_t$  типа. Тригональные кристаллы ( $D_3$ ) с умеренной величиной  $\chi^{(2)}$  расположены в областях 1, 5. В остальных областях 2 – 3, 6 – 8, 10 – 12 кристаллов алюминатов с измеримой величиной  $\chi^{(2)}$  пока не обнаружено.

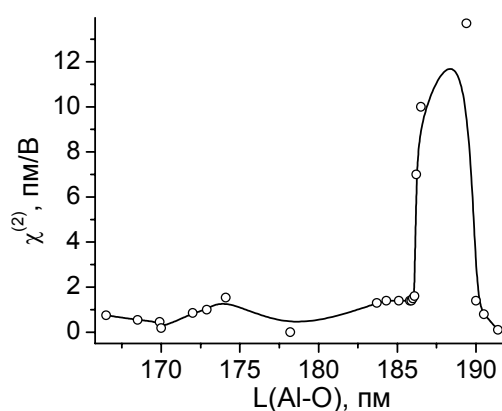


Рис.4. Зависимость НЛО восприимчивости кристаллов алюминатов от  $L(\text{Al-O})$

На рис. 4 представлена зависимость величины  $\chi^{(2)}$  от кратчайшей длины  $L(\text{Al-O})$  для кристаллов алюминатов. Видно, что данная кривая является немонотонной с чётким максимумом для кристалла  $\text{Al}(\text{IO}_3)_3$ . Отметим, что основной уровень  $\chi^{(2)} \sim 1.5$  пм/В наблюдается для кристаллов алюминатов, в кристаллической решётке которых ион алюминия находится в тетраэдрической координации, в то время как в кристаллах иодатов этот ион расположен в октаэдрической координации [6]. Другие кристаллы алюминатов с высоким значением  $\chi^{(2)}$  можно ожидать для их соединений с ниобатами, титанатами или танталатами [7].

#### 4. Обсуждение результатов и заключение

Ранее выполненный детальный кристаллохимический анализ взаимосвязи «состав – структура – свойство» для НЦС кристаллов бинарных оксидов показал, что оксидные кристаллы с высоким уровнем НЛО свойств ( $\chi^{(2)} > 20$  пм/В) наблюдаются среди кристаллов ванадитов, иодатов, ниобатов, титанатов и танталатов, в кристаллической решетке которых ионы  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{I}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$  находятся в октаэдрической координации [7]. Последующий подобный анализ кристаллов тройных оксидов подтвердил необходимость включения перечисленных катионов в состав более сложных оксидов для получения кристаллов с высоким уровнем  $\chi^{(2)}$  [8 – 10]. В этих работах отмечено, что при построении розетки эллипсов «ацентричности» НЦС кристаллы с различными структурами и различным уровнем НЛО свойств группируются в определённых местах поля, покрываемого розеткой эллипсов. Именно поэтому

в данной работе дополнительно выполнено построение вспомогательных эллипсов, позволяющих естественным образом провести рассечение розетки на подобласти 1 – 12. Кроме того, добавлено выделение в области 1 – 2 («луковице») малого круга 1 с центром в фокусе розетки. Аналогичные малые круги также выделены и вокруг других фокусов эллипсов (области 2, 7, 12). Сравнение данных работ [7 – 10] показывает, что в области 1 содержатся, как правило, тригональные неполярные кристаллы и некоторые другие с умеренным уровнем  $\chi^{(2)}$ . В областях 7, 12 НЦС кристаллы либо пока отсутствуют, либо не имеют измеримых НЛО свойств. С другой стороны, именно в областях 4 и 9 содержатся кристаллы с наиболее высоким уровнем  $\chi^{(2)}$ . Указанные закономерности позволяют в некоторой степени прогнозировать НЛО свойства новых синтезируемых оксидных соединений и таким образом осуществлять дизайн перспективных НЛО материалов.

## Литература

1. Кидяров Б.И., Атучин В.В. Универсальная система взаимосвязи структурно-физических свойств кристаллов // Изв. Вузов. Материалы электронной техники. 2007. № 2. С.72 – 76.
2. Kurtz S.K., Perry T.T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials // J. Appl. Phys. 1968. V.39. P. 3798 – 3813.
3. Kidyarov B.I., Atuchin V.V. Interrelationship of micro- and macro-structure with physical properties of binary acentric ferroelastic and paraelastic oxide crystal // Ferroelectrics. 2007. V.360. P.104 – 107.
4. Атучин В.В., Кидяров Б.И., Первухина Н.В. Классификация и соотношение «состав – структура – свойство» для кристаллов бинарных нецентросимметричных силикатов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2008. Т.5, № 1. С.7 – 9.
5. Чесноков Б.В. Симметричное единство кристаллов // Вестник РАН. 2001. Т.71, № 7. С.607 – 610.
6. Потапова О.Г., Полянская Т.М., Авдиенко К.И., Кидяров Б.И., Николаев И.В. Синтез и рентгенографическое исследование кристаллов октагидрата иодата алюминия // Журнал неорган. химии. 1987. Т.32, № 4. С.869 – 875.
7. Atuchin V.V., Kidyarov B.I. and Pervukhina N.V. Phenomenological modeling and design of new acentric crystals for optoelectronics // Computational Materials Science. 2004. V.30, № 3 – 4. P. 411 – 418.
8. Atuchin V.V., Kidyarov B.I., Pervukhina N.V. Shortest chemical bond length as a criteria for searching new non-centrosymmetric niobate and tantalate crystals with high optical non-linearity // J. Cryst. Growth. 2005, V.275, p.e1941 – e1946.
9. Кидяров Б.И., Атучин В.В. Диада «структура – свойство» нелинейно-оптических бинарных и тернарных оксидных кристаллов. Люминесценция и лазерная физика: X Междунар. школа-семинар: материалы / под ред. С.Н. Багаева, Н.А. Борисевича, Е.Ф. Мартыновича. - Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та. 2007. С.168 – 179.
10. Atuchin V.V., Kidyarov B.I. and Makukha V.K. Design of new nonlinear optical niobates and iodates // Proceedings of the Third International Forum on Strategic Technologies. Novosibirsk – Tomsk, Russia, June 23- 29, 2008. IEEE, Electron Device Society. Novosibirsk State Technical University. Novosibirsk. P. 61 – 63.

**Кидяров Борис Иванович**

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник. Старший научный сотрудник лаборатории нелинейных резонансных процессов и лазерной диагностики Института физики полупроводников СО РАН (630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13)

тел. (383) 3-333-266, e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

**Атучин Виктор Валерьевич**

к.ф.-м.н., доцент. Заведующий лабораторией оптических материалов и структур Института физики полупроводников СО РАН (630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13)

тел. (383) 3-308-889, e-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru; atuchin@ngs.ru

**Systematization of the relationship «composition – structure – nonlinear optical property» for aluminate crystals****B. Kidyarov, V. Atuchin**

The relation «composition – structure – property» for a set of more than 160 simple and binary noncentrosymmetric aluminate crystals is considered. These crystals are distributed on the plane of the shortest chemical bond lengths metal-oxygen over an area, covered by a rosette of three ellipses. The distribution of ferroelastic and paraelastic aluminates having measurable level of nonlinear optical susceptibility is different. It is shown that small part of trigonal and monoclinic aluminum-bearing borates and phosphates possess noticeable  $\chi^{(2)}$  level and only three polar crystals related to aluminum iodate family are characterized by pronounced  $\chi^{(2)}$  level.

*Keywords:* aluminate, structure, microstructure, nonlinear optical property.