

**В. А. Еникеева<sup>1</sup>, И. А. Ожередов<sup>1</sup>, А. П. Шкуринов<sup>1</sup>,  
В. Я. Гайворонский<sup>2</sup>, И. М. Притула<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова  
Ленинские Горы, Москва, 119992, ГСП-2, Россия  
E-mail: violetta.enikeeva@gmail.com

<sup>2</sup> Институт физики НАНУ  
пр. Науки, 46, Киев, 03680, Украина

<sup>3</sup> Институт монокристаллов НАНУ  
пр. Ленина, 60, Харьков, 61001, Украина

## **ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ И НАНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ТИТАНА В ТЕРАГЕРЦОВОМ ДИАПАЗОНЕ**

В терагерцовом диапазоне частот в широком диапазоне температур исследованы диэлектрические свойства нового композитного материала на основе кристалла дигидрофосфата калия и нанокристаллов диоксида титана (TiO<sub>2</sub>). Показано, что присутствие нанокристаллов TiO<sub>2</sub> в модификации анатаза влияет на диэлектрические свойства композитного материала в терагерцовом диапазоне частот. Экспериментально продемонстрировано существенное изменение диэлектрической проницаемости материала при понижении температуры ниже точки Кюри.

*Ключевые слова:* кристаллы KDP, фазовый переход, доменная структура, импульсная терагерцовая спектроскопия.

**V. A. Enikeeva, I. A. Ozheredov, A. P. Shkurinov, V. Ya. Gayvoronsky, I. M. Pritula**

### **DIELECTRIC PROPERTIES OF COPPOSITE MATERIAL SINGLE CRYSTAL KDP MATRIX WITH INCORPORATED ANATASE NANOCRYSTALS IN TERAHERTZ SPECTRAL REGION**

Dielectric properties of new composite material single crystal KDP matrix with incorporated anatase nanocrystals were investigated by terahertz time-domain spectroscopy in a wide temperature range. It was shown that anatase nanoparticles significantly effect on dielectric properties of KDP crystals in THz range. It was obtained that dielectric permittivity drastically changes at the temperature below phase transition.

*Keywords:* KDP crystals, phase transition, terahertz time – domain spectroscopy.

#### **Введение**

Кристаллы дигидрофосфата калия (KDP) обладают уникальными нелинейно-оптическими и электрооптическими свойствами [1]. Они нашли широкое применение в нелинейной оптике за счет высокого значения нелинейной восприимчивости, широкого спектрального диапазона прозрачности, стойкости к действию высокоэнергетичных лазерных импульсов ( $\sim 30$  Дж/см<sup>2</sup> для  $\lambda=1.06$  мкм и  $\tau=10$  нс).

При температуре ниже  $T_c=122$  К (точка Кюри) кристалл KDP испытывает сегнето-

электрический фазовый переход второго рода, вследствие которого в кристалле возникает тонкая (порядка нескольких микрометров) слоистая периодическая структура антипараллельных сегнетоэлектрических доменов [2]. Условие обеспечения минимума свободной энергии вместе с требованием сохранения макроскопической симметрии образца при фазовом переходе приводит к тому, что кристалл разбивается на домены. Каждый домен относится к орторомбическому классу симметрии  $mm2$ , в то время как весь образец, согласно принципу Кюри, принадлежит к тетрагональному классу

42 м. Границы доменов могут проходить по плоскостям (010) и (100), поэтому равновероятно образование двух систем доменов или блоков [3]. На рис. 1 показана доменная структура кристалла KDP, зарегистрированная при температуре 100 К. Процесс формирования блочной доменной структуры при фазовом переходе носит случайный характер, хотя характерные размеры и блоков, и доменов зависят от таких факторов, как размер образца и скорость его охлаждения в окрестности  $T_c$ . Каждый домен представляет собой фазовую пластинку, а набор доменов можно рассматривать как фазовую дифракционную решетку [4, 5].

Добавление различного вида примесей в кристаллическую матрицу KDP может привести к смещению температуры фазового перехода, стабилизации полидоменной структуры в сегнетоэлектрической фазе, создавать возможность генерации стимулированного излучения, в отдельных случаях может привести к появлению новых, не проявляющихся в чистых кристаллах, свойств [6, 7]. Например, известно, что введение примесей органических красителей влияет на диэлектрические и тепловые свойства кристаллов KDP [8].

Перспективным направлением на сегодняшний день является изучение композитных материалов, полученных например, путем введения наночастиц в объем кристалла KDP с целью контролируемого улучшения эффективности нелинейно-оптического отклика [9]. Особенный интерес представляют кристаллы, содержащие наночастицы диоксида титана  $TiO_2$  в модификации аната-

за, обладающего минимальной поверхностной энергией, большим локальным полем и высокими значениями компонент тензора оптической нелинейности, что приводит к усилению нелинейно-оптических эффектов [10]. Такие композитные материалы могут найти применение как новые нелинейно-оптические среды для преобразования частоты лазерного излучения и регистрации сигналов в видимом, инфракрасном и терагерцовом диапазонах спектра.

Терагерцовый (ТГц) диапазон частот в последние годы активно исследуется, а стремительно развивающиеся методы импульсной ТГц спектроскопии, способы получения и анализа изображений в ТГц диапазоне получили широкое применение в физике, химии и биологии. Одной из важных проблем, с которой по-прежнему сталкиваются исследователи при использовании импульсного ТГц излучения, остается низкая эффективность генерации. Одним из наиболее часто используемых методов генерации импульсного ТГц излучения является оптическое выпрямление фемтосекундных лазерных импульсов в средах с квадратичной нелинейностью [11, 12]. Фемтосекундный лазерный импульс при распространении в среде с квадратичной нелинейностью возбуждает волну нелинейной поляризации, являющуюся источником ТГц излучения. Основными условиями для эффективной генерации разностной частоты являются равенство групповой скорости лазерного импульса и фазовой скорости ТГц излучения в нелинейно-оптической среде, а также прозрачность нелинейного материала в ТГц диапазоне. Во многих нелинейных оптических средах, обладающих относительно большими значениями квадратичной оптической восприимчивости, эти условия выполнить не удастся. Таким образом, для оптимизации условий генерации ТГц излучения, важно точно знать оптические характеристики материала в дальнем инфракрасном диапазоне.

В работе [13] исследовалась возможность генерации ТГц излучения в нелинейных калийсодержащих кристаллах, в том числе в кристалле KDP. Для этого методом импульсной ТГц спектроскопии были измерены спектры поглощения этих кристаллов при комнатной температуре. Для кристалла KDP было обнаружено, что при увеличении

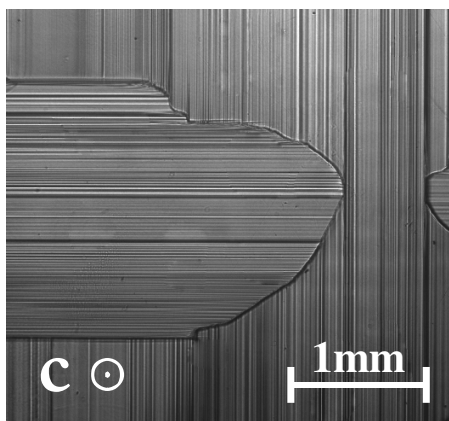


Рис. 1. Формирующаяся доменная структура кристалла KDP при температуре 100 К

частоты от 0.2 ТГц до 1 ТГц коэффициент поглощения монотонно возрастает от 10 до  $100 \text{ см}^{-1}$ . Авторы предположили, что из-за высокого уровня поглощения кристалл KDP является неперспективным материалом в терагерцовом приложении. Тем не менее, находясь в сегнетоэлектрической фазе, одноосный кристалл KDP представляет особый интерес как для генерации ТГц излучения методом оптического выпрямления, так и для детектирования ТГц импульсов на основе электрооптического эффекта, благодаря возможности выполнения условий квази-синхронизма в оптическом и ТГц диапазонах.

В настоящей работе исследуются диэлектрические свойства кристалла KDP в ТГц диапазоне частот при переходе в сегнетоэлектрическую фазу при низких температурах, рассмотрены диэлектрические свойства нового композитного материала - кристалла KDP, содержащего наночастицы диоксида титана, обсуждается влияние наночастиц на свойства кристалла в ТГц диапазоне.

### Экспериментальные образцы

В работе исследовались два экспериментальных образца: чистый кристалл KDP и кристалл с наночастицами диоксида титана (анатаза) -  $\text{KDP}:\text{TiO}_2$  с концентрацией наночастиц  $10^{-4}$  масс.%. Образцы представляли собой вырезанные из сектора роста  $\{100\}$  тонкие плоскопараллельные пластины размерами  $10 \times 10 \times 0.8$  мм, вырезанные перпендикулярно оптической оси кристалла. Рабочие поверхности образцов имели оптическую полировку.

Монокристаллы KDP, легированные наночастицами  $\text{TiO}_2$  выращивали из водного раствора методом снижения температуры [14] на ориентированной плоскостями (100), (010), (001) точечной затравке размером  $10 \times 10 \times 10 \text{ мм}^3$  в кристаллизаторе объемом 5 л. Для получения наночастиц анатаза использовался метод осаждения с последующими СВЧ нагревом и прокаливанием порошка. Предварительно приготовленную суспензию, содержащую в своем составе 40 г соли  $\text{K}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , 100 мл дистиллированной воды и наночастицы  $\text{TiO}_2$  в необходимой концентрации ( $10^{-4}$  масс. % в пересчете на объем 5 л кристаллизатора), диспергировали при  $T=65^\circ\text{C}$  [15]. Полученная суспензия до-

бавлялась в ростовой аппарат после окончания процесса регенерации затравки. Кислотность исходных растворов pH изменялась в пределах 2.0–4.0 ( $\pm 0.1$ ).

Оценка размера частиц  $\text{TiO}_2$ , вошедших в кристалл, по данным измерений на электронном микроскопе дает разброс значений от 5 до 15 нм. Исследования выращенных кристаллов  $\text{KDP}:\text{TiO}_2$  методом рентгенодифрактометрического анализа показали на кривых дифракционного отражения наличие разворотов пакетов слоев роста составляли толщиной 20–30 мкм. Таким образом, в процессе выращивания кристаллов KDP с добавками  $\text{TiO}_2$  происходит оттеснение фронтом кристаллизации примеси, а затем «захват»  $\text{TiO}_2$  границами между пакетами слоев роста, что возможно и приводит к угловым разворотам пакетов слоев роста. Так как толщина пакетов слоев роста составляет 20–30 мкм, то частицы  $\text{TiO}_2$  размером 5–15 нм вполне могут быть «захвачены» растущим кристаллом с образованием полукогерентной границы связи между пакетами слоев роста и создать двухмерное упорядоченное распределение наночастиц  $\text{TiO}_2$  в кристалле. Следует подчеркнуть, что увеличение параметров кристаллической решетки в кристаллах, выращенных с нанокристаллическими частицами анатаза, которые захватываются полукогерентными границами пакетов слоев роста при послойно-дислокационном механизме роста кристалла, могут изменять силы связи в самой кристаллической решетке выращенного кристалла, при этом, не замещая или вычитая катион или анион в кристаллической решетке (т. е. без образования твердых растворов).

### Экспериментальная установка

В экспериментах использовалась стандартная схема импульсного ТГц спектрометра [16]. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2. Для генерации и детектирования ТГц излучения использовались дипольные фотопроводящие антенны (РСА). Установленные на антеннах кремниевые линзы позволяли получать коллимированный ТГц пучок радиусом 5 мм. Длительность генерируемых ТГц импульсов составляла 2 пс, ширина спектра составляла 2 ТГц. В качестве источника возбуждающего импульсного излучения ис-

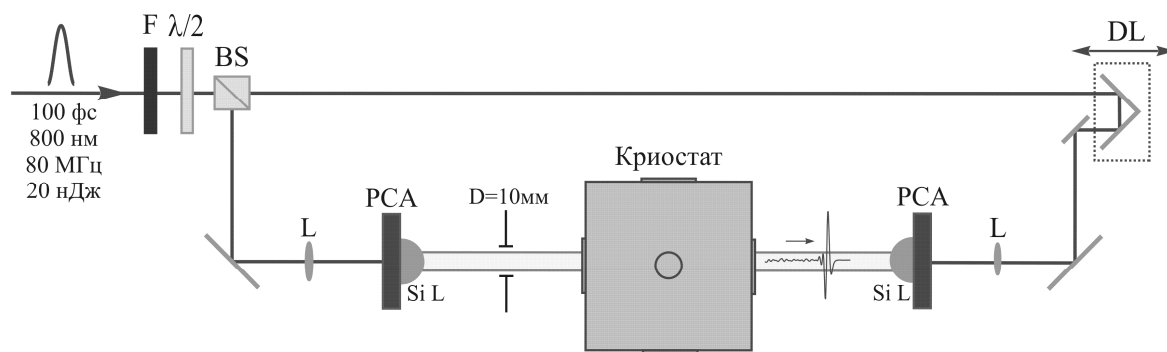


Рис. 2. Схема терагерцового спектрометра (BS – делительный кубик, F – фильтр, DL – линия задержки, L – линза, Si L – кремниевая линза, PCA – дипольная фотопроводящая антенна, D – диафрагма)

пользовался фемтосекундный твердотельный TiSa лазер, генерирующий импульсы на длине волны 800 нм с энергией до 20 нДж, длительностью 100 фс, частотой повторения 80 МГц, шириной спектра 11 нм. Питание антенны-генератора ТГц излучения модулировалось на частоте 16 кГц, ток с приемной антенны регистрировался на частоте модуляции синхронным детектором.

Спектры поглощения и преломления исследуемых образцов определялись по стандартной методике [16]. По задержке между ТГц и пробным оптическим импульсом, прописывался временной профиль ТГц излучения, из которого с помощью преобразования Фурье получался искомым комплексный ТГц спектр.

Для работы при низких температурах использовался гелиевый криостат замкнутого цикла с возможностью охлаждения образца до 4.2 К. Установленный в криостате нагреватель позволял проводить измерения в температурном диапазоне от 4.2 К до 450 К. Во время экспериментов заданная температура поддерживалась с помощью контроллера с точностью до  $\pm 20$  мК. Экспериментальные образцы были закреплены в медной оправке, позволяющей осуществлять эффективный теплообмен с охлаждаемой площадью криостата.

### Экспериментальные результаты и обсуждения

Используя описанную выше методику, в диапазоне температур от 50 до 295 К были получены спектры поглощения и преломле-

ния для двух экспериментальных образцов. Результаты представлены на рис. 3 и 4.

При охлаждении образцов от комнатной температуры до температуры фазового перехода ( $T=122$  К) в полученных спектрах для чистого кристалла KDP и кристалла с наночастицами отличий обнаружено не было: при увеличении частоты от 0.2 ТГц до 0.4 ТГц коэффициент поглощения в обоих случаях монотонно возрастает от  $10 \text{ см}^{-1}$  до  $80 \text{ см}^{-1}$ , при этом коэффициент преломления составляет 7.4. Для сравнения, коэффициент поглощения кристалла ZnTe, широко используемого в ТГц приложениях, составляет около  $10 \text{ см}^{-1}$  [13].

При достижении температуры фазового перехода и ее дальнейшем снижении наблюдалось резкое уменьшение величины коэффициента поглощения и показателя преломления. Были обнаружены заметные различия интенсивности поглощения и значений коэффициентов преломления для чистого кристалла и кристалла KDP с наночастицами. Рисунок 3 иллюстрирует типичное поведение частотной зависимости коэффициента поглощения исследуемых образцов для нескольких значений температур. Для сравнения на рисунке 3 также показаны зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости кристалла KDP, рассчитанные в работе [17] с использованием соотношений Крамерса-Кронига для соответствующих значений температур кристаллов. Приведенные графики демонстрируют хорошее качественное соответствие с экспериментальными данными.

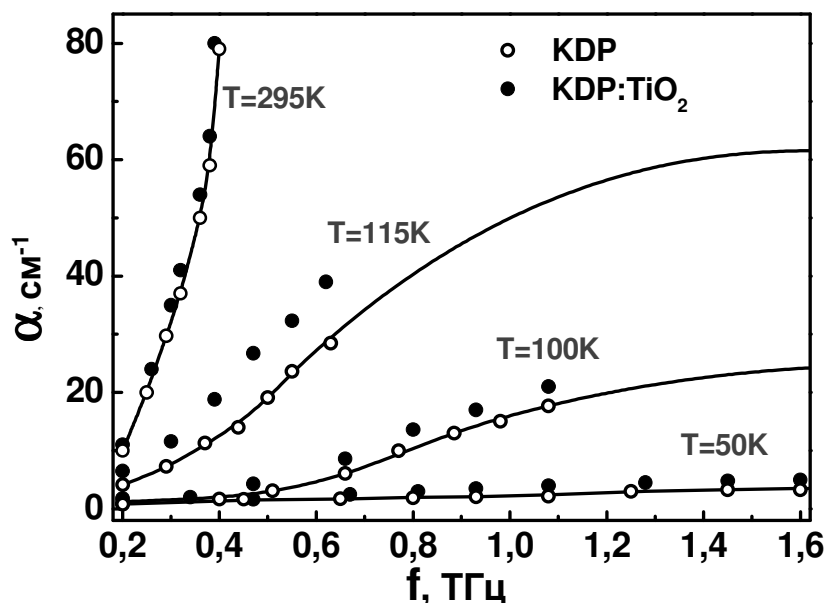


Рис. 3. Сравнительные спектры поглощения чистого кристалла KDP и композитного материала KDP:TiO<sub>2</sub> при различных значениях температуры. Точки – экспериментальные данные. Сплошная линия – расчет [17]

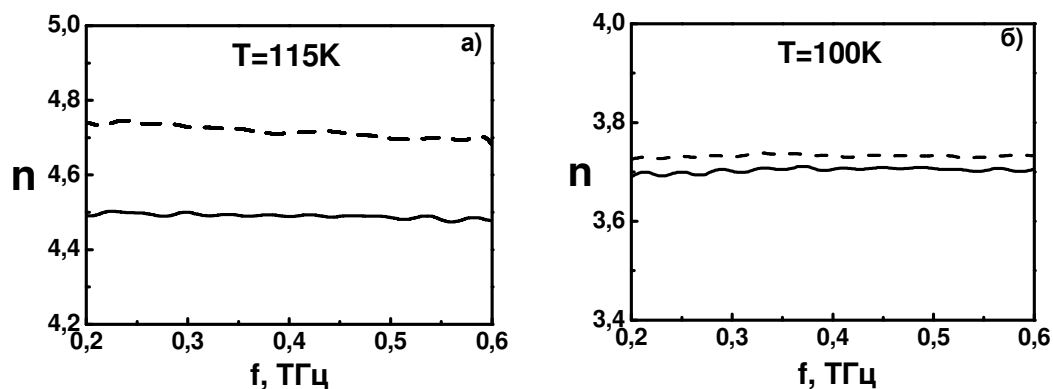


Рис. 4. Зависимость показателя преломления от частоты для чистого кристалла KDP (сплошная линия) и композитного материала KDP:TiO<sub>2</sub> (пунктирная линия) при температурах 115 К (а) и 100 К (б)

Присутствие наноразмерных частиц анатаза в кристалле KDP заметно повлияло на величину показателя преломления образца в ТГц диапазоне. Так например, в частотном диапазоне от 0.2 до 0.6 ТГц при температуре 115 К средний показатель преломления для чистого кристалла составляет 4.5, тогда как для кристалла с наночастицами анатаза он принимает значение 4.7 (рис.4(а)). При понижении температуры до температуры 100К

показатель преломления равен соответственно 3.7 для чистого кристалла и 3.75 для композитного материала (рис.4(б)). При дальнейшем снижении температуры до 50К разница в значениях показателей преломления для этих образцов исчезает, коэффициент преломления равен 3.4.

Известно, что в средах, в которых невозможно удовлетворить условию равенства групповой оптической и фазовой скоростей

ТГц излучения, но при этом выполняется условие генерации черенковского излучения, т.е. групповая скорость оптического импульса превышает фазовую скорость генерируемого ТГц излучения, существенно повысить эффективность генерации ТГц излучения удастся при использовании фемтосекундных лазерных импульсов с наклонным амплитудным фронтом [18]. Оценки, сделанные с учетом измеренных при низких температурах диэлектрических характеристик кристаллов KDP, показывают, что в кристаллах KDP можно обеспечить выполнение данного условия при низких температурах. Таким образом, при температурах ниже точки Кюри кристаллы KDP, также как и композитные материалы – KDP:TiO<sub>2</sub>, являются перспективными материалами для генерации ТГц излучения в схемах с использованием наклонного фронта.

### Заключение

В работе исследованы диэлектрические свойства нового композитного материала на основе нанокристаллов диоксида титана в матрице кристалла KDP в диапазоне температур от 50 К до 295 К в ТГц диапазоне частот. Показано резкое уменьшение поглощения и коэффициента преломления с понижением температуры ниже точки Кюри. Обнаружено существенное влияние нанокристаллов анатаза на свойства композитного материала в ТГц диапазоне частот. Полученные результаты позволяют предположить перспективность использования чистых кристаллов KDP и композитных материалов на основе KDP для генерации ТГц излучения в схемах с использованием наклонного фронта.

### Список литературы

1. D. Dimerl, Electro-optic, linear, and non-linear optical properties of KDP and its isomorphs. // *Ferroelectrics*, 72, 95, (1987).
2. J. Bornarel. Domains in KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. // *Ferroelectrics*, 71, 255, (1987).
3. И.С. Желудев, Основы сегнетоэлектричества, М.: Атомиздат, (1973).
4. Y. Takagi, Shigenary, Effects of domains on crystal-optics properties and intensity of Raman scattering in a 45° Y-cut KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> crystal // *J. Opt. Soc. of Am.* 63, 995, (1973).

5. A.V. Belinsky, G.Kh. Kitaeva, S.P. Kulik, A.N. Penin, Frequency-angular spectra of polarized light transmission through multiple domain KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. // *Ferroelectrics*, 170, 171, (1995).
6. B. Hilezer, Key Engineering Materials, Influence of Lattice Defects on the Properties of Ferroelectrics. // 101-102, 95, (1995)
7. B. Kahr, R.W. Gurney, Dyeing Crystals // *Chem. Rev.*, 101, 893 (2001).
8. С.В. Грабовский, И.В. Шнайдитейн, Б.А. Струков, Влияние примесей органических красителей на диэлектрические свойства кристаллов KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> // *ФТТ*, 45, вып.3, 518, (2003).
9. E.B. Rudneva, V.L. Manomenova, A.E. Voloshin. A.A. Kaminski, A Vasil'ev, B. Mchedlishvili, Growth of KDP crystals from solutions with mechanical impurities. // *Crystal Reports*, 51, 142, (2006).
10. G.V. Samsonov, The Oxide Handbook,IFI/Plenum Press, New York, (1982).
11. Zhang X.-C., Ma X.F., Jin Y., et al., Terahertz optical rectification from a nonlinear organic crystal. // *Appl. Phys. Lett.*, 61, 26, 3080, (1992)
12. Rice A., Jin Y., Ma X.F. et al., Terahertz optical rectification from (110) zinc-blende crystals. // *Appl. Phys. Lett.*, 64, 11, 1324, (1994)
13. P. Mounaix, L. Sarger, J.P. Caumes, E. Freysz, Characterization of non-linear Potassium crystals in the Terahertz frequency domain. // *Opt. Comm.*, 242, 631, (2004).
14. N. Zaitseva, L. Carman, Prog. Cryst. Growth. and Char. of Material, 43, 1 (2001).
15. I. Pritula, V. Gayvoronsky, M. Kopylovsky et al., Growth and characterization of KDP single crystals doped with TiO<sub>2</sub> nanocrystals. // *Functional Materials*, 15, 3, 420 (2008).
16. C.A. Schmittenmaer, Exploring dynamics in the far-infrared with terahertz spectroscopy. // *Chem. Rev*, 104, 4, 1759, (2004).
17. F. Brehat and B. Wyncke, Soft Mode Spectroscopy in Potassium Dihydrogen Phosphate. // *Phys. Stat. Sol.*, 128, 83, (1985).
18. А.В. Шуваев, М.М. Назаров, А.П. Шкуринов, А.С. Чиркин, Черенковское илучение, возбуждаемое сверхкоротким лазерным импульсом с наклонным амплитудным фронтом. // *Известия вузов. Радиофизика*, L, 10-11, 1, (2007).