

УДК 537.226.33  
 © 1990

## СУБМИЛЛИМЕТРОВЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КTiOPO<sub>4</sub>

А. А. Волков, Г. В. Козлов, А. Г. Пименов, С. Е. Сигарев

На частотах  $\sim 10$  см<sup>-1</sup> в диапазоне температур 300—1000 К методом ЛОВ-спектроскопии исследованы диэлектрические свойства  $\epsilon'(\nu, T)$  и  $\epsilon''(\nu, T)$  монокристалла КTiOPO<sub>4</sub>. Высказывается мнение, что наблюдаемые в сегнетофазе КTiOPO<sub>4</sub> аномалии температурного поведения диэлектрических свойств обусловлены скорее динамикой доменов, нежели высокой ионной проводимостью по калию.

Кристалл КTiOPO<sub>4</sub> (КТР) привлек к себе внимание в 1976 г. как новый нелинейно-оптический материал, имеющий перед уже известными KN<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, LiNbO<sub>3</sub>, Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> целый ряд преимуществ: высокие значения нелинейно-оптических коэффициентов и порога оптического пробоя, возможность роста больших оптически качественных образцов, высокую химическую и механическую стойкость [1-3]. Уже вошло в практику физических экспериментов использование КТР в качестве активного элемента устройств для генерации второй гармоники 1.06 мкм излучения YAG лазера [3, 4].

Кристаллическая решетка КТР представляет собой ажурное трехмерное строение, образованное пересекающимися в пространстве цепочками чередующихся октаэдров TiO<sub>6</sub> и тетраэдров PO<sub>4</sub> [5]. Каркас заполнен ионами калия. При комнатной температуре КТР имеет орторомбическую симметрию  $C_{2v}^9$  с восемью формульными единицами на элементарную ячейку. По электронным свойствам КТР — типичный диэлектрик с проводимостью  $\sim 10^{-11}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> [2] ( $\sim 10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> вдоль  $c$ -оси и  $\sim 10^{-12}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> вдоль  $a$ - и  $b$ -осей [3]).

На основании совокупности структурных и электрофизических данных установлено, что КТР является сегнетоэлектриком и одновременно сегнетоэластиком (пьезоэлектриком) с температурой перехода  $T_c = 1207$  К (полярная ось —  $c$ ) [6, 7]. В окрестности перехода зарегистрирован закон Кюри—Вейсса для статической (1 МГц) диэлектрической проницаемости с константой Кюри  $C \sim 10^5$  К. После ряда безуспешных попыток [1, 6] наблюдать домены последние были обнаружены в работах [8, 9] в виде сложных образований, зависящих от способа приготовления образцов.

Динамические свойства КТР исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния света [2, 10, 11], ИК-отражения [10] и диэлектрических измерений на СВЧ [3, 12]. Ввиду того что температура сегнетоэлектрического фазового перехода в КТР является весьма высокой, лишь в одном из этих случаев измерения удалось распространить на область  $T > T_c$  и получить данные о динамике парафазы [12]. В области частот 2—20 см<sup>-1</sup> в [12] зарегистрированы аномалии температурного поведения спектров КР, интерпретированные как проявление сегнетоэлектрической мягкой моды. Температурно-частотные изменения диэлектрического отклика сегнетофазы, по данным [3, 7, 12], представляются весьма сложными и не вполне понятными. Принято мнение, высказанное в [12], о том, что низкочастотная динамика КТР при температурах выше комнатной определяется ионным транспортом. В качестве подвижных носителей из структурных соображений называются ионы калия.

Настоящей работой мы продолжаем исследование динамических свойств сегнетофазы КТР с привлечением метода диэлектрической спектроскопии на базе ЛОВ ( $\nu \sim 10^{11} \div 10^{12}$  Гц) [13].<sup>1</sup>

### Эксперимент

На субмиллиметровом ЛОВ спектрометре «Эпсилон» [14-16] на частотах  $\sim 8 \div 18$  см<sup>-1</sup> в интервале температур от комнатной до  $\sim 1100$  К измерялись действительная  $\epsilon'$  и мнимая  $\epsilon''$  части диэлектрической проницаемости плоскопараллельного образца КТР размером  $7 \times 7 \times 0.2$  мм, вырезанного вдоль сегнетоэлектрической оси  $c$ . Спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  реги-

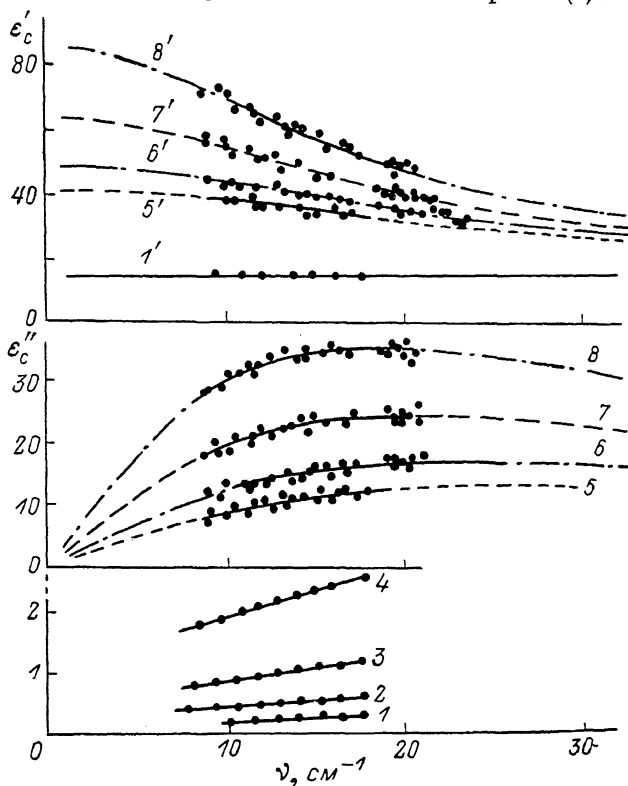


Рис. 1. Субмиллиметровые диэлектрические спектры КТР для  $E \parallel c$ .

$T, K$ : 1, 1' — 295; 2 — 425; 3 — 525; 4 — 640; 5, 5' — 925; 6, 6' — 975; 7, 7' — 1025; 8, 8' — 1075. Точки — эксперимент, линии 5-8 — расчет по релаксационной модели дисперсии.

стрировались методом «на пропускание» путем просвечивания образца пучком перестраиваемого по частоте монохроматического излучения ЛОВ в условиях фиксированной температуры образца. Измерения выполнялись для двух ориентаций образца относительно направления поляризации падающего излучения,  $E \parallel c$  и  $E \perp c$ . Во втором случае пластинка КТР для субмиллиметрового излучения оказалась на порядок более прозрачной, чем в первом. В области не слишком высоких температур и для  $E \parallel c$  и тем более для  $E \perp c$  спектры пропускания в силу сравнительно высокой прозрачности образца несли на себе интерференционные осцилляции, обусловленные многократными отражениями излучения от граней. Значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  определялись в этом режиме по частотному положению и величинам максимумов пропускания. При температурах  $T > 700$  К в ориентации  $E \parallel c$  увеличение поглощения в КТР приводило к значительному уменьшению коэффициента пропускания образца и полному

<sup>1</sup> ЛОВ — лампа обратной волны, генератор излучения.

исчезновению интерференционных осцилляций. Режим получения спектров в этом случае изменялся: расчет  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  велся по измеренным в два приема с помощью двухлучевого интерферометра спектрам пропускания  $T(\nu)$  и фазы коэффициента пропускания  $\varphi(\nu)$ .

Сводные результаты измерений представлены на рис. 1, 2. Погрешности определения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  по мере роста температуры изменяются в пределах

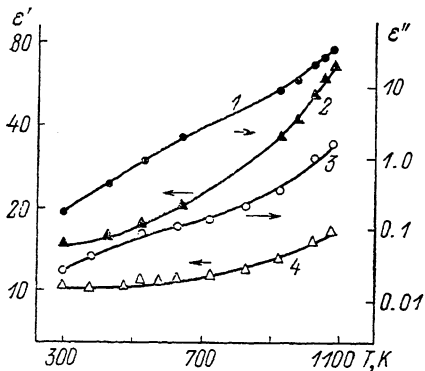


Рис. 2. Температурные зависимости действительной  $\epsilon'$  (1, 3) и мнимой  $\epsilon''$  (2, 4) частей диэлектрической проницаемости КТР на частоте  $10 \text{ см}^{-1}$ .

Черные знаки —  $E \parallel c$ , белые —  $E \perp c$ .

5—10%. Данные для  $c$ -оси приведены более подробно (рис. 1), так как в этой ориентации в области высоких температур спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  демонстрируют нетривиальное поведение, более сложное, чем для  $E \perp c$ . В ориентации  $E \perp c$   $\epsilon'$  практически вообще не зависит от частоты, а  $\epsilon''$  имеет дисперсию, близкую к линейной.

### Обсуждение результатов

Главным из того, что демонстрируют измеренные нами субмиллиметровые спектры, является наличие в КТР при высоких температурах, близких к  $T_c$ , температурно-неустойчивого релаксационного возбуждения.

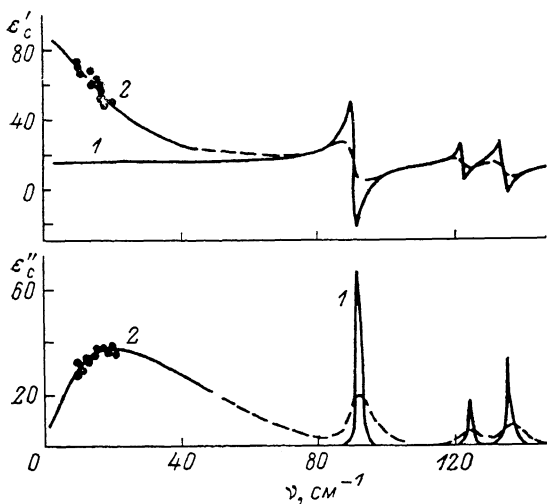


Рис. 3. Изменение диэлектрических спектров КТР при изменении температуры от комнатной (1) до 1100 К (2).

Точки — наст. раб., сплошные линии — спектры при  $\nu > 80 \text{ см}^{-1}$  [10].

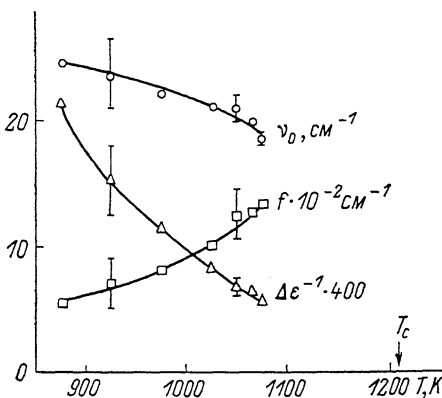


Рис. 4. Температурные зависимости параметров субмиллиметрового релаксатора в КТР для  $E \parallel c$ .

Оно появляется в спектрах при высоких температурах в виде широкой полосы поглощения в  $\epsilon''(\nu)$  и аномальной дисперсии  $\epsilon'(\nu)$  (спад  $\epsilon'$  с ростом частоты). Панорама явления с учетом инфракрасных данных работы [10] показана на рис. 3. Температурное преобразование ИК-спектра (штрихи) дано условно в предположении линейного увеличения по температуре затуханий ИК-мод и неизменности их сил осцилляторов.

Путем машинной обработки данных мы описали субмиллиметровые спектры  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$  в рамках простой релаксационной модели дисперсии

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_{00} + \Delta\epsilon / (1 + i2\pi\nu\tau)$$

с не зависящим от температуры  $\epsilon_{\infty} = 15$ , где  $\Delta\epsilon$  — диэлектрический вклад релаксатора,  $\nu_0 = 1/2\pi\tau$  — его характерная частота,  $f = \Delta\epsilon/2\pi\tau$  — сила релаксатора. Вклад в  $\epsilon''$  более высокочастотных ИК-мод не учитывался ввиду их пренебрежимой малости [10]. Температурные зависимости параметров приведены на рис. 4.

По внешним признакам субмиллиметровое возбуждение в КТР напоминает релаксационную сегнетоэлектрическую мягкую моду: характерная частота падает по мере приближения температуры к точке фазового перехода, диэлектрический вклад синхронно растет. Следует сказать, однако, что в общем случае в сегнетофазе, когда появляется тенденция к разбиению кристалла на домены, динамическая картина в широком диапазоне частот и температур должна быть весьма сложной. Кристалл в этих условиях по сути дела приобретает сверхструктуру, обладающую собственными низкочастотными колебательными свойствами. Изначальная неустойчивость решетки теперь скорее всего не может быть развязана от всего колебательного спектра и отнесена к отдельно наблюдаемой мягкой моде, как это хотя и с трудом, но все же удается сделать для парафазы [17].

О том, что наблюдаемое субмиллиметровое возбуждение сильно взаимодействует с другими степенями свободы, свидетельствует, в частности, существенная зависимость силы релаксатора от температуры (рис. 4). Без всякого сомнения эти изменения тесно связаны с температурными преобразованиями спектров  $\epsilon'(\nu)$  и  $\epsilon''(\nu)$ , происходящими на более низких частотах [7, 12]. Для воссоздания полной картины взаимодействия мод имеющихся сейчас экспериментальных данных не достаточно. Не ясным, в частности, представляется поведение при высоких температурах гигантского по интенсивности возбуждения в области частот  $\sim 1$  кГц с диэлектрическим вкладом при комнатной температуре  $\sim 10^3$  [3].

Пока можно предположить, что в интервале частот  $\sim 1 \div 10^{11}$  Гц при температурах выше комнатной КТР имеет сложное динамическое поведение, проявляющееся в диэлектрических спектрах в виде нескольких широких интенсивных взаимодействующих мод. Одну из них, самую высокочастотную, мы наблюдаем в субмиллиметровых экспериментах. Эта группа возбуждений совместно с инфракрасными фононными пиками (рис. 3) демонстрирует наличие в КТР двух хорошо разделенных временных масштабов, которые в первом приближении можно, на наш взгляд, отнести к внутри- и междоменному колебательному движению. Высказанная точка зрения является альтернативной распространенному мнению о том, что в КТР имеет место высокая ионная проводимость по калию [1-3, 6-9, 12, 18, 19].

Отметим, что затронутые нами в связи с КТР вопросы динамики кристаллов в сегнетофазе еще очень слабо изучены вообще. Богатство и нерешенность проблем в этой области можно видеть на примере хотя бы классического сегнетоэлектрика  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ , для которого уже давно известны температурные аномалии его диэлектрических свойств в сегнетофазе, связанные с движением доменов [20]. При этом связь с динамикой и целый ряд других динамических эффектов до сих пор остаются невыясненными [21, 22].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Zumsteg F. C., Bierlein J. D., Gier T. E. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. № 11, P. 4980—4981.
- [2] Massey G. A., Loehr T. M., Willis L. J., Johnson J. S. // Appl. Optics. 1980. V. 19. № 24. P. 4136—4137.
- [3] Bierlein J. D., Arweiler C. B. // Appl. Phys. Lett. 1986. V. 49. № 15. P. 917—919.
- [4] Александровский А. Л., Ахманов С. А., Дьяков В. А., Желудев Н. И., Прякин В. И. // Квант. электр. 1985. Т. 12, № 7. С. 1333—1334.

- [5] Tordjman I., Masse R., Guitel J. S. // *Z. Kristallogr.* 1974. V. 139. № 1. P. 103—115.
- [6] Яновский В. К., Воронкова В. И., Леонов А. П., Стефанович С. Ю. // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 8. С. 2516—2517.
- [7] Yanovskii V. K., Voronkova V. I. // *Phys. St. Sol. (a).* 1986. V. 93. № 2. P. 665—668.
- [8] Bierlein J. D., Ahmed F. // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. N 17. P. 1322—1324.
- [9] Loiacono G. M., Stolzenberger R. A. // *Appl. Phys. Lett.* 1988. V. 53. № 16. P. 1498—1499.
- [10] Kugel G. E., Brehat F., Wyncke B., Fontana M. D., Marnier G. Carabatos-Nedelec S., Mangin J. // *J. Phys. C.* 1988. V. 21. № 32. p. 5565—5583.
- [11] Воронько Ю. К., Дьяков В. А., Кудрявцев А. Б., Осико В. В., Соболев А. А., Сорокин Е. В. // *ФТТ.* 1989. Т. 31. № 10. С. 150—156.
- [12] Калесинская В. А., Павлова Н. И., Рез И. С., Григас Й. П. // *Лит. фпз. сб.* 1982. Т. 22. № 5. С. 87—92.
- [13] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П. // *Тр. ИОФАН.* 1990. Т. 25. С. 3—51.
- [14] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Лебедев С. П., Мальцев В. И. // *Электронная техника.* 1984. Т. 1. № 11. С. 38—42.
- [15] Volkov A. A., Goncharov Yu. G., Kozlov G. V., Lebedev S. P., Prokhorov A. M. // *Infrared Phys.* 1985. V. 25. № 1/2. P. 369—373.
- [16] Фрелих Г. *Физика диэлектриков.* М.: ИЛ, 1960. 251 с.
- [17] Petzelt J., Kozlov G. V., Volkov A. A. // *Ferroelectrics.* 1987. V. 73. P. 101—123.
- [18] Mangin J., Jeandel G., Marnier G. // *Phys. St. Sol. (a).* 1990. V. 117. № 1. P. 319—323.
- [19] Shaldin Yu. V., Poprawski R. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1990. V. 51. № 2. P. 107—106.
- [20] Иона Ф., Ширани Д. *Сегнетоэлектрические кристаллы.* М.: Мир, 1965. 555 с.
- [21] Tornberg N. E., Lowndes R. P. // *J. Phys. C.* 1977. V. 10. № 18. P. L549—L553.
- [22] Kamysheva L. N., Drozhdin S. N. // *Ferroelectrics.* 1987. V. 71. № 1—4. P. 281—296.

Институт общей физики  
АН СССР  
Москва

Поступило в Редакцию  
18 июля 1990 г.