

Кристаллографические и динамические характеристики твердых растворов системы $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ в области низких температур

© А.У. Шелег, Е.М. Зуб, В.Г. Гуртовой, С.А. Гурецкий

Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Белоруссии, 220072 Минск, Белоруссия

E-mail: sheleg@ifftp.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 18 декабря 2007 г.)

Рентгенографическим методом в интервале температур 90–320 К измерены параметры элементарной ячейки a и c кристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ ($x = 0, 0.3$ и 0.5). Из полученных температурных зависимостей параметров определены коэффициенты теплового расширения вдоль основных кристаллографических осей. Установлено, что с ростом температуры значения параметра a растут, а параметра c уменьшаются. Ультразвуковым эхо-импульсным методом вдоль направлений $[100]$ и $[001]$ в интервале температур 100–350 К определены упругие модули c_{11} и c_{33} исследуемых кристаллов. Показано, что $c_{33} > c_{11}$. На температурных зависимостях исследованных характеристик в области $T \approx 280$ К обнаружены аномалии, свидетельствующие о наличии фазового перехода. Установлено, что с увеличением x температура фазового перехода растет.

PACS: 65.40.De, 61.10.Nz, 61.66.Fn

1. Введение

Кристаллы титанилфосфата калия $KTiOPO_4$ являются одним из наиболее перспективных нелинейно-оптических материалов для применения в качестве элементов лазерной техники, микро- и оптоэлектроники. Они характеризуются большой нелинейностью оптических свойств, малой диэлектрической проницаемостью в области высоких частот и сравнительно невысокой стоимостью получения по сравнению с другими оптически нелинейными кристаллами. Кроме того, они обладают сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами (температура сегнетоэлектрического фазового перехода (ФП) $T_c = 934$ К), высокой оптической прочностью, ионной проводимостью и хорошей температурной и механической стабильностью [1–4]. Кристаллическая структура $KTiOPO_4$ имеет пространственную группу $Pna2_1$ со следующими параметрами элементарной ячейки при комнатной температуре (приводятся данные из работ [5] и [6] соответственно): $a = 12.814$ Å, $b = 6.404$ Å, $c = 10.616$ Å и $a = 12.8187$ Å, $b = 6.4023$ Å, $c = 10.5857$ Å.

В последнее время интерес исследователей привлекают кристаллы $KTiOPO_4$, легированные различными элементами, что приводит к образованию твердых растворов и значительному изменению их физических свойств. В [7,8] показано, что легирование кристаллов $KTiOPO_4$ элементами Mb, Sb, Ta приводит к появлению ионной проводимости и понижению температуры сегнетоэлектрического перехода. Легирование кристаллов $KTiOPO_4$ различными элементами приводит к значительному изменению оптических свойств (повышению интенсивности генерации второй гармоники, смещению длины волны генерации и т.д.).

Целью настоящей работы было получение твердых растворов системы $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ и низкотемператур-

ные исследования кристаллографических и динамических характеристик полученных кристаллов.

2. Методика эксперимента

Для синтеза монокристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ нами использовались безвольфрамовые растворы-расплавы на основе исходных окислов $P_2O_5-K_2O-Rb_2O-TiO_2$ при различных соотношениях K_2O/Rb_2O . Для выращивания кристаллов использовалась термоустановка с нагревательными карбид-кремниевыми элементами и автоматической регулировкой температуры, точность поддержания которой равна 0.1 К. Интервал температуры насыщения соответствовал значениям 1190–1270 К. Необходимая конфигурация теплового поля в растворе-расплаве формировалась посредством соответствующей конструкции камеры печи, расположением нагревательных элементов и введением дополнительных тепловых экранов. Кристаллы выращивались на затравку с ориентацией в плоскости (100) с точностью не ниже $5'$, которая полностью погружалась в раствор-расплав и в процессе роста вращалась с определенной скоростью. Скорость изменялась в пределах $80-120 \text{ min}^{-1}$ на различных стадиях роста, с увеличением размеров растущего кристалла скорость вращения уменьшалась.

Исследование параметров элементарной ячейки исследуемых кристаллов проводилось рентгенографическим методом на дифрактометре TUR-M62 с использованием CuK_α -излучения и низкотемпературной рентгеновской камеры. Измерения проводились в интервале температур 90–320 К. Образцами служили монокристаллические пластинки размером $6 \times 5 \times 2 \text{ mm}$, вырезанные из объемных монокристаллов. Отражающими плоскостями служили кристаллографические плоскости (100) и (001), выведенные на поверхность образцов рентгенографическими методами с точностью $5-7'$. Образец, помещенный в специальный держатель, в течение

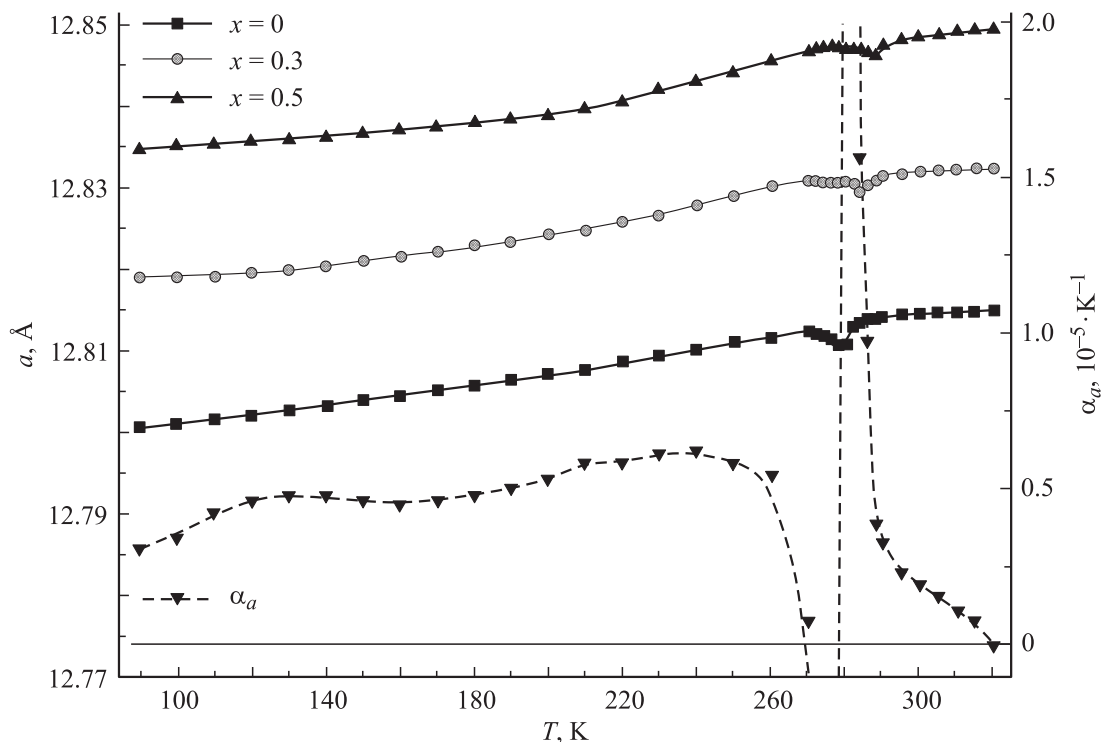


Рис. 1. Температурные зависимости параметра решетки a кристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ и КТР α_a кристалла $KTiOPO_4$.

10–15 min выдерживался при заданной температуре. Рентгено съемки проводились по схеме $\theta-2\theta$ с записью профилей интенсивности рефлексов через 1–2 К. Дифракционные углы определялись по центру тяжести профилей рефлексов с точностью 0.2–0.4'. Контроль температуры и определение значений коэффициентов теплового расширения проводились по методике, приведенной в [9].

Для определения модулей упругости проводились измерения скоростей продольных ультразвуковых волн (УЗВ) эхо-импульсным методом с помощью измерителя скорости ультразвука ИС-3. Возбуждение продольных УЗВ осуществлялось пьезоэлектрической кварцевой пластиной X-среза. Измерения проводились на частоте 11 кГц вдоль кристаллографических направлений [100] и [001]. В случае распространения чистой продольной волны вдоль кристаллографического направления [100] из уравнения Кристоффеля следует $c_{11} = \rho V_{xx}^2$, где c_{11} — модуль упругости, ρ — плотность вещества, V_{xx} — скорость продольных УЗВ. Аналогично для кристаллографического направления [001] получим $c_{33} = \rho V_{zz}^2$, где обозначения те же, только для направления [001]. Определение температурной зависимости скоростей распространения УЗВ проводилось в режиме квазистационарного охлаждения и нагревания образцов, помещенных в пары жидкого азота. Нагрев осуществлялся с помощью нагревателя, смонтированного на термостатирующей ширме, которая была надета поверх измерительной линии. Скорость изменения температуры составляла $\sim 0.2-0.6$ К/min. Определение температуры

проводилось хромель-копелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к образцу. Абсолютная температура измерялась с точностью ± 0.5 К, а точность относительных измерений температуры была не ниже 0.3 К. В качестве образцов использовались вырезанные из монокристаллических булы параллелепипеды размером $\approx 4.5 \times 4.5 \times 11.0$ mm, вытянутые вдоль кристаллографических направления [001] и [100].

3. Результаты исследований

На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости параметров элементарной ячейки a и c кристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ для $x = 0, 0.3, 0.5$, а также значения коэффициентов теплового расширения (КТР) α_a и α_c для кристалла $KTiOPO_4$ в исследованном интервале температур. Как видно из рис. 1, параметр a с ростом температуры плавно увеличивается, а в области ФП при $T \approx 280$ К на кривых $a = f(T)$ наблюдаются аномалии в виде минимума. Значения параметра c с ростом температуры, наоборот, уменьшаются (рис. 2), а в области ФП на кривых $c = f(T)$ также наблюдаются аномалии в виде минимума. Из рис. 1, 2 видно, что с ростом концентрации ионов Rb^+ значения параметра a увеличиваются, а параметра c уменьшаются во всей исследованной области температур. Следует отметить, что аномалия на кривых температурных зависимостей параметров элементарной ячейки a и c с увеличением концентрации ионов Rb^+ смещается в область более высоких температур.

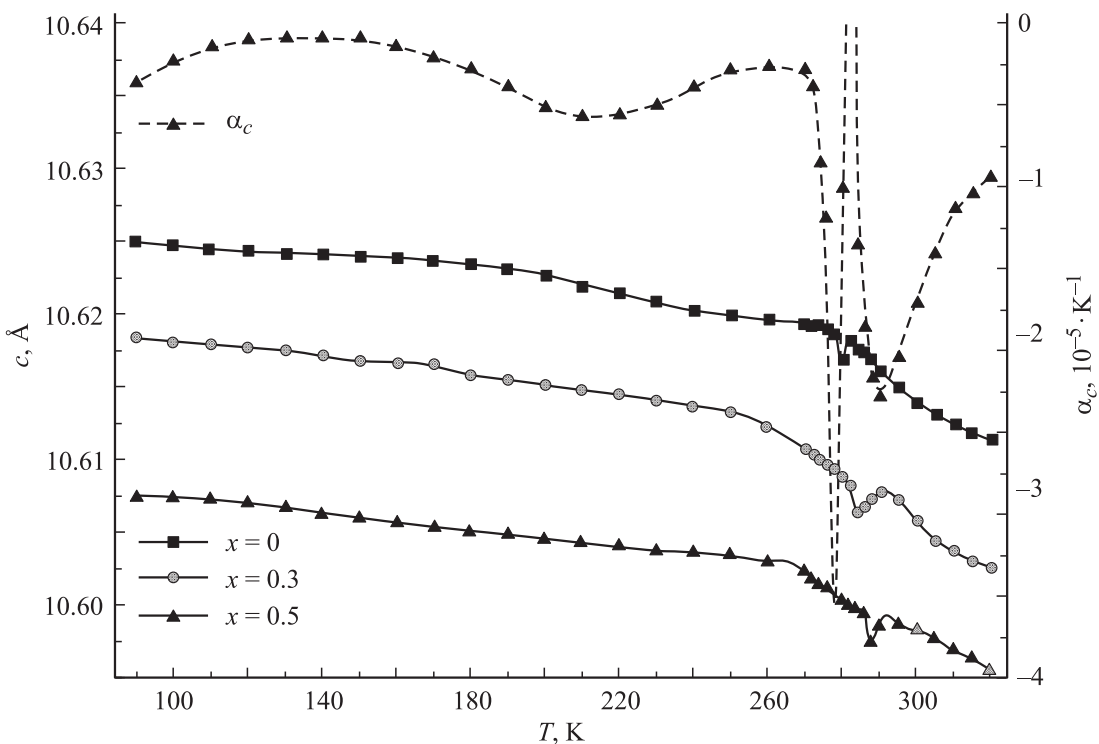


Рис. 2. Температурные зависимости параметра решетки c кристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ и КТР α_c кристалла $KTiOPO_4$.

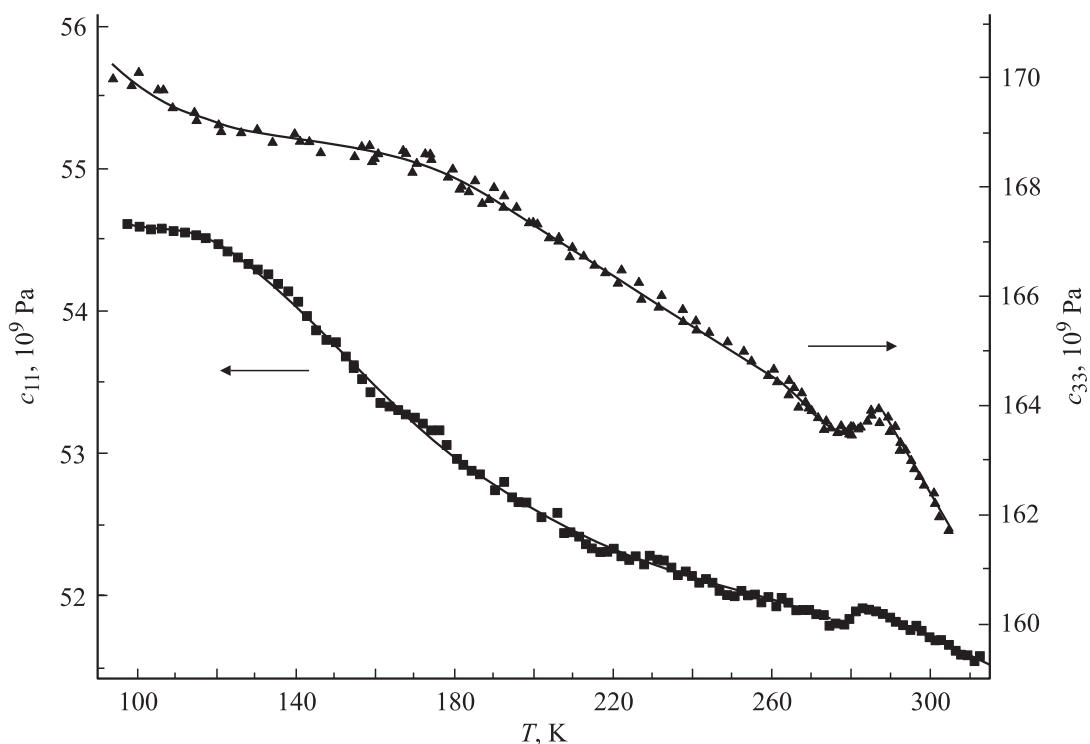


Рис. 3. Температурные зависимости модулей упругости c_{11} и c_{33} кристалла $KTiOPO_4$.

В [2] при исследовании диэлектрических свойств $KTiOPO_4$ на кривых температурных зависимостей ϵ и $\text{tg } \delta$ при $T \approx 280$ К обнаружены аномалии в виде изломов, свидетельствующие о наличии ФП при этой

температуре. Авторы предполагают, что при этой температуре происходят структурные изменения, обусловленные частичным разупорядочением катионной подрешетки при $T > 280$ К. Действительно, в ионном кри-

сталле с высокой проводимостью может наблюдаться ФП второго рода типа порядок–беспорядок, связанный с разупорядочением катионной подрешетки. Каждый переход катиона из узла в междоузлие создает дипольный момент. Если число междоузлий в решетке велико, то диполь может иметь произвольное направление и менять его во внешнем электрическом поле, создавая релаксационную поляризацию. При отсутствии междипольного взаимодействия не происходит ФП, так как такое разупорядочение не является кооперативным явлением. При наличии междипольного взаимодействия понижается энергия образования диполей, возникает положительная обратная связь и наблюдается ФП, что и имеет место в кристалле $KTiOPO_4$.

Замещение ионов K^+ ионами Rb^+ не оказывает существенного влияния на характер температурной зависимости параметров элементарной ячейки, но приводит к увеличению температуры ФП. Такое увеличение температуры можно объяснить тем, что в силу различия ионных радиусов ($r_{Rb^+} > r_{K^+}$) энергия образования диполей при переходе ионов Rb^+ из узла в междоузлие больше, чем в случае перехода ионов K^+ .

Следует отметить обнаруженную нами анизотропию КТР ($\alpha_a > \alpha_c$), связанную с анизотропией сил химических связей между атомами в элементарной ячейке кристалла $KTiOPO_4$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости модулей упругости c_{11} и c_{33} кристалла $KTiOPO_4$. Видно, что с ростом температуры модули упругости c_{11} и c_{33} плавно уменьшаются, а в области ФП наблюдается аномалия. Проведенные нами исследования модуля упругости c_{11} кристалла $K_{0.9}Rb_{0.1}TiOPO_4$ показали, что аномалия на кривой $c_{11} = f(T)$ смещается в область более высоких температур на ~ 2 К по смещению с образцами $KTiOPO_4$, а значения упругих модулей уменьшаются. Следует отметить, что в кристаллах $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ наблюдается увеличение поглощения УЗВ в области ФП по сравнению с кристаллами $KTiOPO_4$. Из рис. 3 видно, что наблюдается анизотропия упругих свойств в кристалле $KTiOPO_4$ — жесткость связей вдоль кристаллографического направления $[001]$ больше, чем вдоль $[100]$, что обусловлено характером сил межатомного взаимодействия в кристаллической структуре этого соединения.

4. Заключение

В результате исследования упругих и кристаллографических характеристик подтверждено наличие ФП II рода типа порядок–беспорядок в области $T \approx 280$ К в кристалле $KTiOPO_4$.

Показано, что в системе твердых растворов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ при частичном замещении ионов K^+ ионами Rb^+ с ростом их концентрации происходит уменьшение упругих модулей и увеличение температуры ФП при $T \sim 280$ К.

Установлено наличие анизотропии модулей упругости и КТР кристалла $KTiOPO_4$.

Список литературы

- [1] В.К. Яновский, В.И. Воронкова, А.П. Леонов, С.Ю. Стефанович. ФТТ **27**, 2516 (1985).
- [2] В.И. Колесникас, Н.И. Павлова, И.С. Рез, И.П. Григас. Литов. физ. сб. (Вильнюс) **22**, 5, 87 (1982).
- [3] А.П. Леонов, В.И. Воронкова, С.Ю. Стефанович, В.К. Яновский. Письма в ЖЭТФ **11**, 85 (1985).
- [4] А.А. Богомоллов, Р.М. Гречишкин, О.Н. Сергеева, В.А. Маслов, В.В. Щербаков. Кристаллография **42**, 478 (1997).
- [5] I. Tordjman, R. Masse, J.C. Guitel. Z. Kristallographie **139**, 103 (1974).
- [6] А.У. Шелег, Е.М. Зуб, Л.А. Стремоухова, С.А. Гурецкий. Кристаллография **45**, 247 (2000).
- [7] О.А. Алексеева, О.Д. Кротова, Н.И. Сорокина, И.А. Верин, Т.Ю. Лосевская, В.И. Воронкова, В.К. Яновский, В.И. Симоннов. Кристаллография **50**, 605 (2005).
- [8] В.И. Воронкова, В.К. Яновский, Т.Ю. Лосевская, С.Ю. Стефанович, С.А. Зверьков, О.А. Алексеева, Н.И. Сорокина. Кристаллография **49**, 131 (2004).
- [9] А.У. Шелег, Е.М. Зуб, А.Я. Ячковский, Л.Ф. Кирпичникова. Кристаллография **47**, 632 (2002).