

Кристаллофизическая модель ионного переноса в нелинейно-оптических кристаллах KTiOPO_4

© Н.И. Сорокин, Ю.В. Шалдин

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 26 сентября 2017 г.)

Методом импедансной спектроскопии исследована ионная проводимость вдоль главных осей a , b и c элементарной ячейки нелинейно-оптических высокоомных монокристаллов KTiOPO_4 (ромбическая сингония, пространственная группа $Pna2_1$), исходных и после термического отжига в вакууме. Кристаллы выращены из раствор-расплава методом Чохральского. Исходные (*as grown*) кристаллы KTiOPO_4 обладают квазиодномерной вдоль кристаллографической оси c электропроводностью, обусловленной миграцией катионов K^+ : $\sigma_{\parallel c} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ S/cm при 573 К. При этом характеристики анизотропии ионной проводимости кристаллов равны $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel a} = 3$ и $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel b} = 24$. Термический отжиг при 1000 К в течение 10 h в вакууме увеличивает величину $\sigma_{\parallel c}$ KTiOPO_4 в 28 раз и приводит к росту отношения $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel b} = 2.1 \cdot 10^3$ при 573 К. Предложена кристаллофизическая модель ионного переноса в кристаллах KTiOPO_4 .

DOI: 10.21883/FTT.2018.04.45679.277

1. Введение

В работах [1,2] у кристаллов титанилфосфата калия KTiOPO_4 (ромбическая сингония, пространственная группа $Pna2_1$) обнаружена квазиодномерная вдоль полярной кристаллографической оси c ионная проводимость $\sigma_{\parallel c}$, которая обусловлена термически активированным движением катионов К. Значения $\sigma_{\parallel c}$ кристаллов KTiOPO_4 могут изменяться в широких пределах (10^{-11} – 10^{-4} S/cm при 293 К [3–10]) в зависимости от степени дефектности кристаллической решетки вследствие различных условий их выращивания. Монокристаллы KTiOPO_4 , получаемые из раствор-расплава методом Чохральского [11,12] и предназначенные для использования в области нелинейной оптики, характеризуются особо низкой концентрацией дефектов и большим электросопротивлением. Нелинейно-оптические высокоомные кристаллы KTiOPO_4 применяются в качестве активных элементов для удвоения частоты лазерного излучения, электрооптических модуляторов твердофазных лазеров для параметрической генерации света и волноводов для интегральной оптики [11,13–15].

Целью работы является исследование температурной зависимости ионной проводимости нелинейно-оптических монокристаллов KTiOPO_4 , исходных и после термического отжига в вакууме, и рассмотрение кристаллофизической модели ионного переноса в этих кристаллах.

2. Методика эксперимента

Исследуемые монокристаллы KTiOPO_4 получены методом направленной раствор-расплавной кристаллизации на затравку в лаборатории выращивания кристаллов Ариельского Университета в Самарии (Израиль) [11,12].

Кристаллы выращены из высокотемпературных раствор-расплавов методом Чохральского при медленном охлаждении со скоростью 0.2–0.5 mm/day (длительность ростовой процедуры 60 дней). Полученные таким способом монокристаллы характеризуются особо низкой концентрацией дефектов и предназначены для использования в области нелинейной оптики. Параметры элементарной ячейки: $a = 12.814$, $b = 6.402$, $c = 10.589$ Å [16]; температуры сегнетоэлектрического перехода и плавления исходных кристаллов $\text{KTiOPO}_4 \sim 1220$ и 1453 К соответственно.

Один из исходных (*as grown*) кристаллов KTiOPO_4 был подвергнут термическому отжигу в вакууме при 1000 К в течение 10 h. После отжига кристалл потерял прозрачность и приобрел черный цвет, что свидетельствует [17] об образовании в нем значительного количества центров окраски, содержащих вакансии кислорода.

Статическую электропроводность σ_{dc} (индекс *dc* означает *direct current*) кристаллов определяли методом импедансной спектроскопии в диапазонах частот 5 – $5 \cdot 10^5$ Hz и сопротивлений 1 – 10^7 Ohm (прибор Tesla VM-507). Монокристаллические образцы представляли собой плоскопараллельные пластины Z-среза толщиной $h = 1.6$ – 1.8 mm. Отклонение ориентировки образцов относительно полярного направления (кристаллографической оси c) не превышало $30'$. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Площадь контактных поверхностей образцов составляла $S = 25$ mm².

Описание экспериментальной кондуктометрической установки (конструкция и изготовление СКБ ИК РАН) дано в работе [18]. Электрофизические измерения кристаллов выполняли в вакууме ~ 1 Pa в интервале температур 336–832 К по стабилизированным точкам (время стабилизации точки 10–30 min). Объемное сопротивление кристаллов R_b определяли экстраполяцией годографа импеданса на ось активных сопротивлений. Удельную

электропроводность σ_{dc} определяли с учетом геометрических размеров кристалла: $\sigma_{dc} = (h/S)R_b^{-1}$. Энтальпию активации ионного транспорта ΔH_σ находили из уравнения Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-\Delta H_\sigma/kT), \quad (1)$$

где A — предэкспоненциальный множитель электропроводности, k — константа Больцмана, T — температура. Кондуктометрические измерения выполнены вдоль главных осей a , b и c элементарной ячейки ($\sigma_{\parallel a}$, $\sigma_{\parallel b}$ и $\sigma_{\parallel c}$, в этих обозначениях индекс dc не будем указывать).

3. Результаты и их обсуждение

Температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{\parallel a}(T)$, $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\parallel c}(T)$ для исходного кристалла KTiOPO_4 показаны на рис. 1. Параметры зависимостей $\sigma_{\parallel a}(T)$, $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\parallel c}(T)$, обработанные в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля, приведены в таблице. При 573 К (300°C) характеристики анизотропного поведения ионного переноса в исходном кристалле составляют: $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel b} = 24$, $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel a} = 3$, $\sigma_{\parallel c} = 1.0 \cdot 10^{-5}$ S/cm. Экстраполяция зависимости $\sigma_{\parallel c}(T)$ к комнатной температуре (293 К) дает величину $3 \cdot 10^{-11}$ S/cm для исходного образца.

Температурные зависимости проводимости $\sigma_{\parallel b}(T)$ и $\sigma_{\parallel c}(T)$ для отожженных кристалла KTiOPO_4 показаны на рис. 2. К сожалению, температурную зависимость $\sigma_{\parallel a}(T)$ не удалось измерить. В результате термического отжига в вакууме ионная проводимость кристалла при 573 К возрастает в 28 раз ($\sigma_{\parallel c} = 2.8 \cdot 10^{-4}$ S/cm), анизотропия проводимости составляет $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel b} \approx 2.1 \cdot 10^3$. Экстраполяция зависимости $\sigma_{\parallel c}(T)$ к комнатной температуре (293 К) дает величину $3 \cdot 10^{-10}$ S/cm для отожженного образца.

Сильная анизотропия ионной проводимости кристаллов KTiOPO_4 обусловлена их канальной структурой. Ионный перенос происходит в калиевой подрешетке по вакансионному механизму, при этом носителями заряда являются подвижные вакансии калия V_K^- . Вакансии V_K^-

Температурные интервалы (ΔT) и параметры уравнения Френкеля–Аррениуса (A , ΔH_σ) для ионной проводимости монокристаллов KTiOPO_4

Кристаллы	Ориентация кристалла	ΔT , К	A , S · К/cm	ΔH_σ , eV
Исходный	оси c	564–832	$6.7 \cdot 10^3$	0.69
	оси b	578–684	$8.8 \cdot 10^3$	0.86
	оси a	565–710 734–829	$1.25 \cdot 10^5$ $3.4 \cdot 10^3$	0.89 0.66
Отожженный	оси c	336–574 615–832	$5.1 \cdot 10^5$ $8.0 \cdot 10^3$	0.74 0.54
	оси b	596–785	$3.0 \cdot 10^4$	0.98

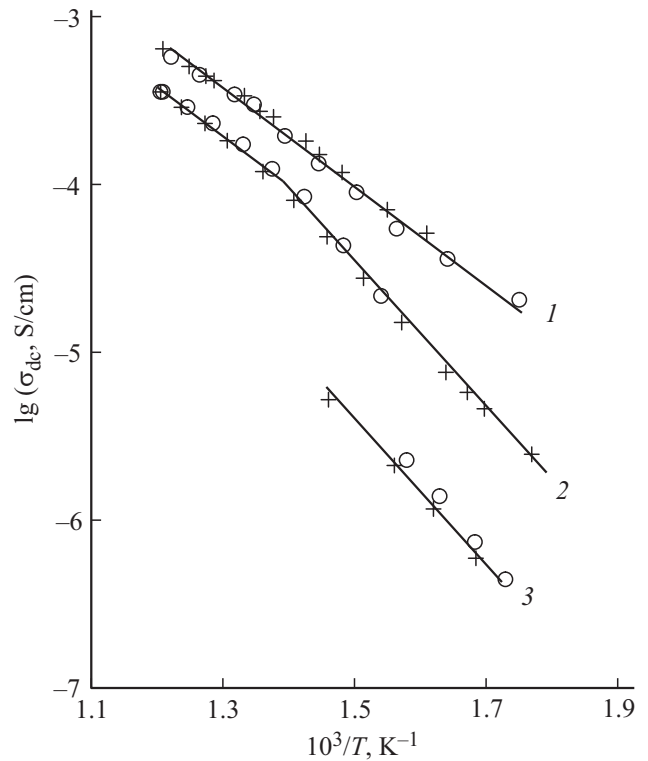


Рис. 1. Температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ исходного монокристалла KTiOPO_4 : 1 — $\sigma_{\parallel c}(T)$, 2 — $\sigma_{\parallel b}(T)$, 3 — $\sigma_{\parallel a}(T)$. Кружки — нагрев, крестики — охлаждение.

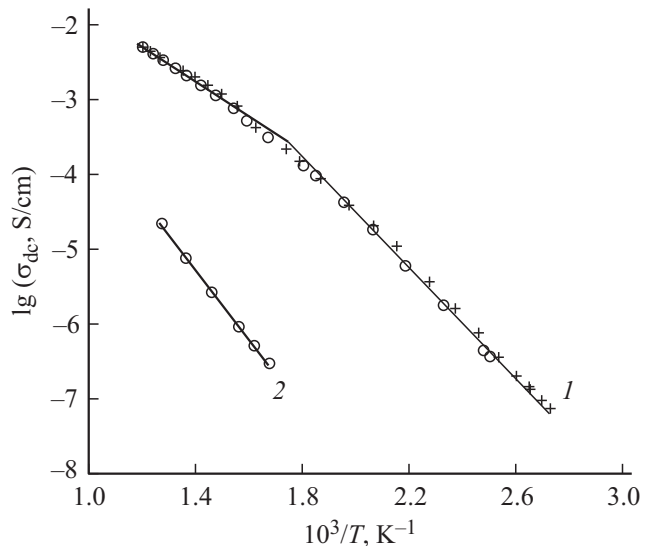
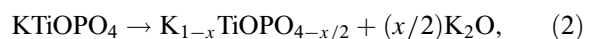


Рис. 2. Температурные зависимости ионной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ монокристалла KTiOPO_4 , отожженного в вакууме: 1 — $\sigma_{\parallel c}(T)$, 2 — $\sigma_{\parallel b}(T)$. Кружки — нагрев, крестики — охлаждение.

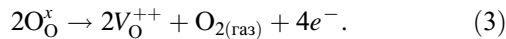
образуются при росте кристаллов [19,20]:



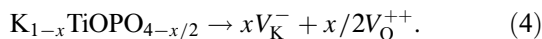
где x — мольная доля вакансий V_K^- в калиевой подрешетке, $x/2$ — мольная доля вакансий V_O^{++} в подрешетке

кислорода. Структурные дефекты сильно влияют на физические свойства и эксплуатационные характеристики выращенных монокристаллов KTiOPO_4 .

Черный цвет отожженного кристалла свидетельствует о появлении в его структуре значительного количества вакансий кислорода:



Согласно уравнению (2), образование вакансий кислорода в кристалле приводит к появлению в два раза большего количества вакансий калия:



В диапазоне измеряемых температур подвижность однозарядных вакансий V_K^- в структурных каналах значительно выше, чем двухзарядных вакансий V_O^{++} в кристаллическом каркасе. К тому же ионы кислорода связаны сильными ковалентными связями в $[\text{TiO}_6]$ -октаэдрах и $[\text{PO}_4]$ -тетраэдрах. Поэтому усиление дефектности по кислороду в отожженном кристалле KTiOPO_4 сопровождается ростом K^+ -ионной проводимости в направлении оси c и незначительным изменением ионной проводимости в направлении, перпендикулярном оси c (рис. 1, 2). Положительное влияние термического отжига кристалла KTiOPO_4 в вакууме на его ионную проводимость обусловлено появлением дополнительного количества подвижных вакансий V_K^- .

Структурные исследования кристаллов KTiOPO_4 выполнены в работах [16,21,22]. Кристаллы KTiOPO_4 относятся к ромбической сингонии, нецентросимметричная пространственная группа $Pna2_1$. Трехмерный кристаллический каркас титанилфосфата калия образуют соединенные вершинами титан-кислородные октаэдры $[\text{TiO}_6]$ и фосфор-кислородные тетраэдры $[\text{PO}_4]$. В структуре имеются широкие винтообразные каналы, вытянутые вдоль кристаллографической оси c , в которых размещаются одновалентные щелочные катионы. Ионы K^+ , расположенные в структурных каналах, слабо связаны с ионами кислорода из кристаллического каркаса. Существование каналов в структуре KTiOPO_4 приводит к квазиодномерной прыжковой миграции ионов K^+ вдоль кристаллографической оси c .

Под данным работы [21], в структуре KTiOPO_4 имеются две независимые кристаллографические позиции для атомов калия, которые различаются координацией по кислороду: $\text{KЧ} = 8$ для атомов K1 , $\text{KЧ} = 9$ для атомов K2 . В более поздних структурных исследованиях [16,22] кристаллов KTiOPO_4 обнаружено расщепление калиевых позиций K1 и K2 : $\text{K1} - \text{K1}' = 0.347 \text{ \AA}$, $\text{K2} - \text{K2}' = 0.279 \text{ \AA}$. С ростом температуры происходит дальнейшее расщепление калиевых позиций, и изменяется их заселенность [23].

Пути проводимости в кристаллах семейства титанилфосфата калия изучены в работах [23–25]. На рис. 3 показан один из путей движения ионов K^+ вдоль оси c (кристаллографическое направление $[001]$). K^+ -ионная

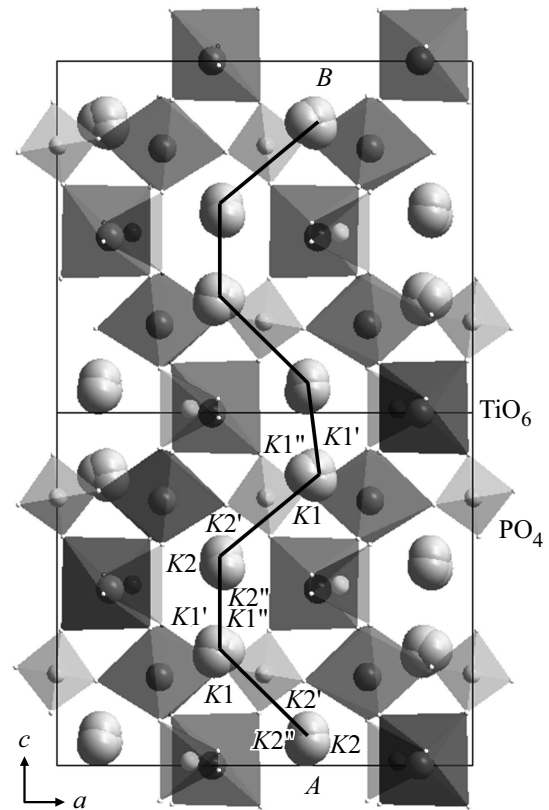


Рис. 3. Структура KTiOPO_4 , AB — путь проводимости вдоль кристаллографической оси c (направление $[001]$) [25].

проводимость кристаллов KTiOPO_4 обусловлена наличием в их структуре винтообразных каналов, вытянутых вдоль полярной оси c , образованием вакансий V_K^- во время роста кристаллов при высоких температурах и расщеплением калиевых позиций, приводящим к статистическому разупорядочению ионов K^+ в кристаллической решетке. Механизм ионной проводимости является эстафетным (кооперативным) и осуществляется прыжками катионов K^+ по вакантным кристаллографическим позициям.

4. Заключение

Метод ионной проводимости позволяет контролировать степень дефектности кристаллической решетки KTiOPO_4 и выявить (в сочетании со структурными исследованиями) причины изменения их ионопроводящих свойств. Для монокристаллов KTiOPO_4 подтверждена анизотропия ионной проводимости, которая составляет $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel b} = 24$ и $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel a} = 3$ при 573 К. Вакуумный термический отжиг кристаллов KTiOPO_4 при 1000 К в течение 10 h увеличивает величину $\sigma_{\parallel c}$ в 28 раз, при этом анизотропия электропроводности возрастает: $\sigma_{\parallel c}/\sigma_{\parallel b} = 2.1 \cdot 10^3$ (при 573 К).

Основным структурным фактором, влияющим на величину ионной проводимости монокристаллов

KTiOPO₄, является разупорядочение подрешетки щелочных катионов, связанное с образованием в ней подвижных вакансий калия и расщеплением калиевых позиций. Для применения монокристаллов семейства титанилфосфата калия в области нелинейной физики необходимо отбирать высокоомные образцы с малой концентрацией дефектов.

Авторы благодарят М. Цейтлина (Ариельский университет в Самарии, Израиль) за предоставленные монокристаллы для исследований и Н.Е. Новикову за выполнение рис. 3.

Список литературы

- [1] В.А. Калесинкас, Н.И. Павлова, И.С. Рез, Й.П. Григас. Лит. физ. сборник. **22**, 87 (1982).
- [2] В.К. Яновский, В.И. Воронкова. ФТТ **27**, 2183 (1985).
- [3] J. D. Bierlein, C.B. Arweiler. Appl. Phys. Lett. **49**, 917 (1986).
- [4] И.М. Сильвестрова, В.А. Маслов, Ю.В. Писаревский. Кристаллография **37**, 1227 (1992).
- [5] S. Sigaryov. J. Phys. D **26**, 1326 (1993).
- [6] A. Pimenov, C.H. Ruscher, V.A. Maslov. Solid State Commun. **97**, 913 (1996).
- [7] K. Noda, W. Sakamoto, T. Yogo, S. Hirano. J. Mater. Sci. Lett. **19**, 69 (2000).
- [8] P. Urenski, N. Gorbatov, G. Rosenman. J. Appl. Phys. **89**, 1850 (2001).
- [9] J.H. Park, C.S. Kim, B.C. Choi, B.K. Moon, H.J. Seo. Appl. Phys. A **78**, 745 (2004).
- [10] В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег, С.А. Гурецкий, Н.А. Каланда. Кристаллография **53**, 720 (2008).
- [11] www.raicol.com
- [12] N. Angert, L. Kaplun, M. Tseitlin, M. Yashchin, M. Roth. J. Cryst. Growth. **137**, 116 (1994).
- [13] F.G. Zumsteg. Lazer Focus **14**, 18 (1978).
- [14] А.Л. Александровский, С.А. Ахманов, В.А. Дьяков, Н.И. Желудев, В.И. Прялкин. Квантовая электроника **12**, 1333 (1985).
- [15] В.А. Русов, В.А. Серебряков, А.Б. Каплун, А.В. Горчаков. Оптический журнал **76**, 6 (2009).
- [16] Н.Е. Новикова, И.А. Верин, Н.И. Сорокина, О.А. Алексеева, В.И. Воронкова, М. Цейтлин, М. Рот. Кристаллография **53**, 999 (2008).
- [17] Ю.В. Шалдин, С. Матгьясик, М. Цейтлин, М. Рот. ФТТ **50**, 1263 (2008).
- [18] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соколов. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [19] N. Angert, M. Tseitlin, E. Yashin, M. Roth. Appl. Phys. Lett. **67**, 1941 (1995).
- [20] Н.И. Сорокина, В.И. Воронкова. Кристаллография **52**, 82 (2007).
- [21] I. Tordjman, R. Masse, C. Guitel. Z. Kristal. **139**, 103 (1974).
- [22] S. Norberg, N. Ishizawa. Acta Cryst. C **61**, 99 (2005).
- [23] M. Yashima, T. Komatsu. Chem. Commun. 1070 (2009)
- [24] Е.Л. Белоконева, Б.В. Милль. ЖНХ **39**, 355 (1994).
- [25] Н.И. Сорокин, Н.Е. Новикова, Ю.В. Шалдин, М. Цейтлин. Кристаллография, в печати.