

## УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛА $\text{KTiOPO}_4$ В ОБЛАСТИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

Гуртовой В.Г.

Институт физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси  
220072, ул. П. Бровки, 17, Минск, Беларусь. [Hurtavy@ifftp.bas-net.by](mailto:Hurtavy@ifftp.bas-net.by)

Эхо-импульсным методом проведены измерения скоростей распространения продольных УЗВ в кристаллах фосфата калия-титанила в области температур 90–310К. По измеренным значениям рассчитаны упругие модули  $C_{11}$  и  $C_{33}$ . Выявлена анизотропия упругих модулей. При температуре  $T \approx 280\text{K}$  обнаружен фазовый переход II рода, связанный с частичным разупорядочением калиевой подрешетки.

Кристаллы фосфата калия-титанила относятся к группе оптически нелинейных кристаллов [1-2]. Большая нелинейность оптических свойств кристаллы  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР), малая диэлектрическая проницаемость и невысокая стоимость по сравнению с другими оптически нелинейными кристаллами (например  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) делает их наиболее перспективными для элементов лазерной техники, микро- и оптоэлектроники. Практическое применение этих кристаллов основано, прежде всего, на их способности к частотному преобразованию. Имеются в виду, прежде всего генерация второй гармоники, оптическое параметрическое усиление и оптические параметрические осцилляции. КТР близок по своим нелинейным свойствам ниобату лития, и даже превосходит его благодаря более высокой оптической прозрачности, термической и механической стабильности и низким потерям. Кроме того, кристаллы КТР обладают уникальной совокупностью физических свойств: высокой оптической прочностью, ионной проводимостью, пьезоэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами [1-4].

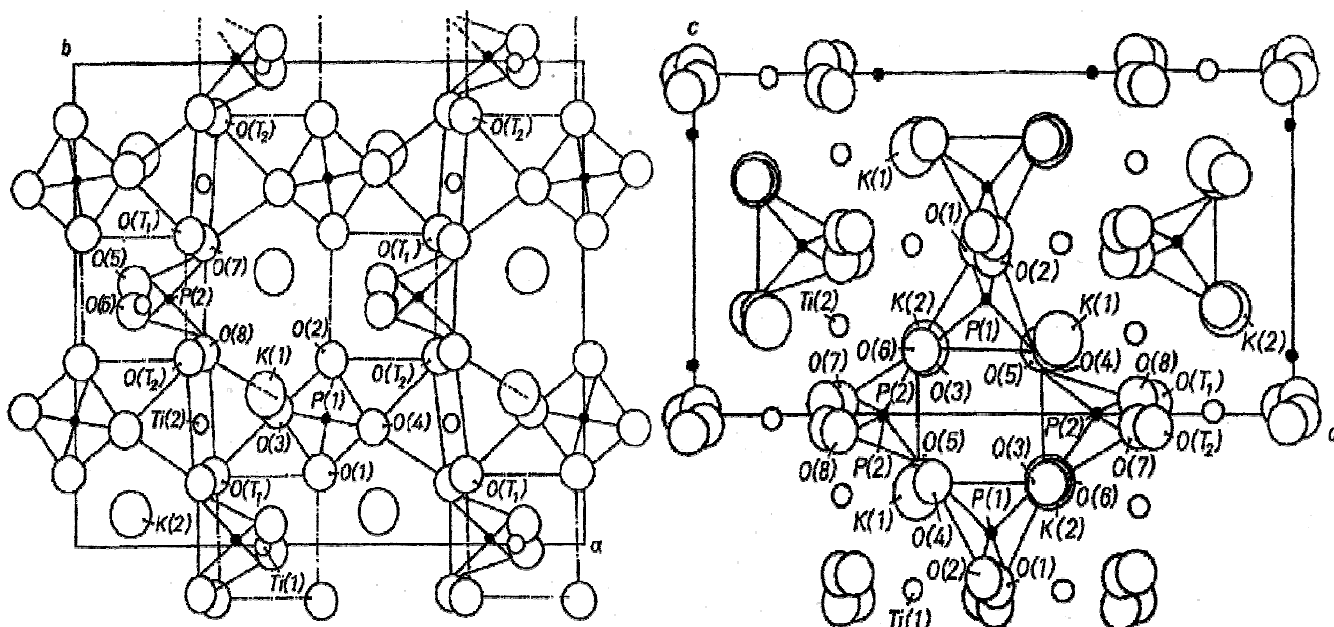


Рис. 1. Проекция элементарной ячейки кристалла КТР вдоль направлений  $[001]$  и  $[010]$

Структура кристаллов КТР (рис. 1) описывается нецентросимметричной орторомбической точечной группой  $mm2$  (пространственная группа  $Rna2_1$ ) с параметрами элементарной ячейки  $a = 12.8187 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ ,  $b = 6.4023 \pm 0.0001 \text{ \AA}$  и  $c = 10,5857 \pm 0.0001 \text{ \AA}$  при комнатной температуре [5].

Данные о КТР, в основном, относятся к оптическим свойствам, а тепловые, динамические, в том числе и упругие свойства этих кристаллов мало изучены, в то время как для эффективного их использования необходимо исследовать зависимость указанных свойств от внешних условий. В данной работе приводятся результаты исследований динамических свойств – модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{33}$ , определяемых из измеренных скоростей распространения продольных ультразвуковых волн в кристалле КТР в области температур 90–310К.

### Методика измерений

Монокристаллы КТР выращивались из раствора-расплава на основе окислов  $TiO-K_2HPO_4-KH_2PO_4$ . Кристаллы выращивались на затравку с ориентацией в плоскости (100) с точностью  $5'$ . Затравка полностью погружалась в раствор-расплав и в процессе роста вращалась со скоростью от 80 до 120 об/мин на различных стадиях роста в зависимости от размера растущего кристалла и величины температурных градиентов в зоне кристаллизации. Температура в начале синтеза варьировалась в пределах 1320–1360К. Размер выращенных кристаллов составлял  $\sim 50 \times 40 \times 12$  мм.

Измерения скоростей продольных ультразвуковых волн (УЗВ) проводились эхо-импульсным методом с помощью измерителя скорости ультразвука ИС-3. Возбуждение продольных УЗВ осуществлялось пьезоэлектрической кварцевой пластиной X-среза. Измерения проводились на частоте 11 МГц вдоль кристаллографических направлений [100] и [001]. Определение температурных зависимостей скоростей распространения УЗВ проводилось в режиме квазистационарного охлаждения и последующего нагревания образцов, помещенных в пары жидкого азота. Нагрев осуществлялся с помощью нагревателя, смонтированного на термостатирующей ширме, которая была надета поверх измерительной ячейки. Скорость изменения температуры составляла  $\sim 0,2-0,6$  К/мин. Определение температуры проводилось хромель-копелевой термопарой, прикрепленной непосредственно к образцу. Абсолютная температура измерялась с точностью  $\pm 0,5$  К, а точность относительных измерений температуры была не ниже 0,3К. Образцы для исследований вырезались из монокристаллических буль в виде параллелепипедов с размерами  $\sim 4,5 \times 4,5 \times 11$  мм.

### Результаты исследований.

Упругие свойства описываются модулем упругости, который является тензором четвертого ранга  $C_{ijkl}$ . Однако вследствие симметричности тензоров напряжения и деформации он оказывается симметричным по двум первым и двум последним индексам:

$$C_{ijkl} = C_{ijlk} ; C_{ijkl} = C_{jilk} ,$$

что снижает число независимых компонентов до 36. Это же дает возможность пользоваться при описании упругих свойств кристаллов более удобным матричным представлением тензора упругости. Из-за наличия в кристалле элементов симметрии некоторые компоненты матрицы модулей упругости обращаются в ноль, и число независимых компонентов с увеличением степени симметрии уменьшается. Количество независимых компонентов для конкретного кристалла может быть установлено с помощью теории групп либо методом симметричных преобразований. Для кристаллов с орторомбической симметрией число независимых упругих модулей  $C_{ij}$  равняется 9 и упругая матрица имеет вид:

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{23} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}$$

Упругие модули  $C_{ij}$  можно рассчитать из измеренных значений фазовых скоростей распространения упругих волн в кристаллах  $V_{ij}$  с помощью уравнения Кристоффеля [6, с. 33].

При распространении волн в так называемых особых направлениях в кристаллах, какими являются оси симметрии или перпендикуляры к плоскостям симметрии, компоненты вектора смещения могут либо совпадать с направлением распространения волны (чистая продольная волна), либо быть перпендикулярными к нему (чистые сдвиговые волны), причем различные типы волн распространяются независимо. В этом случае уравнение Кристоффеля упрощается – распадается на произведение трех независимых линейных относительно  $C_{ij}$  уравнения. Так для кристаллографического направления [001] в случае распространения чистой продольной волны выразив упругий модуль из уравнения Кристоффеля, получим  $c_{33} = \rho V_{zz}^2$ , где  $\rho$  - плотность вещества,  $V_{zz}$  – скорость продольных упругих волн вдоль кристаллографического направления [001]. Аналогично для направления [100] упругий модуль равен  $c_{11} = \rho V_{xx}^2$ , где  $V_{xx}$  – скорость УЗВ вдоль кристаллографического направления [100]

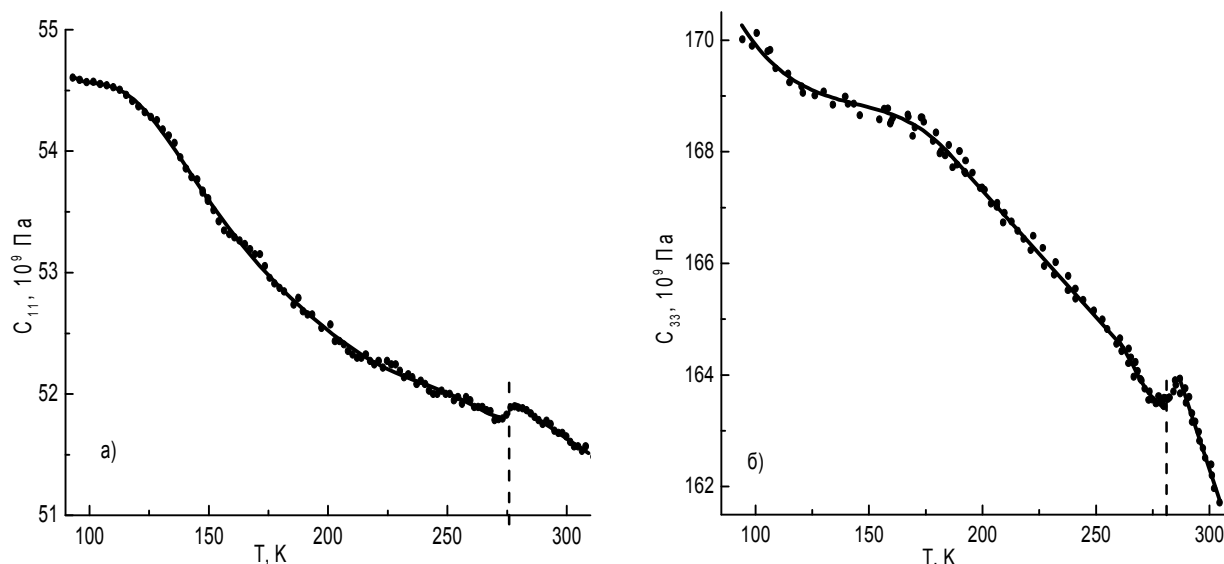


Рис. 2. Температурные зависимости упругих модулей кристалла КТР: а)  $C_{11}$  и б)  $C_{33}$

Наши исследования показали (рис. 2), что упругие модули  $C_{11}$  и  $C_{33}$  монотонно убывают с увеличением температуры. Обнаружена анизотропия упругих свойств кристалла КТР ( $C_{11} < C_{33}$ ). При температуре  $T = 300\text{K}$  упругие модули кристалла КТР равны  $C_{11} = 51.6$  ГПа и  $C_{33} = 162.4$  ГПа. Обнаружена аномалия при температуре  $T \approx 280\text{K}$ , характерный вид

которой (скачок абсолютных значений модуля упругости и увеличение угла наклона кривой  $C(T)$ ) указывает на наличие при этой температуре фазового перехода II рода, связанного с частичным разупорядочением решетки.

Аналогичные изломы были обнаружены на кривых температурных зависимостей  $\varepsilon$  и  $tg\delta$  при исследовании диэлектрических свойств КТР [3]. Авторы считают, что при этой температуре происходит изменение структуры кристалла, связанное с разупорядочением катионной подрешетки при  $T > 280\text{K}$ .

Подобные результаты получены при измерении теплового расширения [5] и теплоемкости [7] кристалла КТР.

В ионном кристалле с высокой проводимостью может наблюдаться ФП второго рода класса порядок-беспорядок, связанный с разупорядочением катионной подрешетки. В КТР легко подвижные ионы  $K^+$  заполняют часть пустот кристаллической решетки, причем остаются свободными пустоты вдоль оси  $Z_1$  и, вероятно, они служат «каналами» движения ионов  $K^+$  при температурном воздействии на кристаллическую решетку КТР и определяют возникновение высокой ионной проводимости.

Каждый переход катиона из узла в междоузлие создает дипольный момент. Если в решетке число междоузлий велико, диполь может иметь произвольное направление и менять его во внешнем электрическом поле, создавая релаксационную поляризацию. Если взаимодействие между диполями отсутствует, такое разупорядочение, не являясь кооперативным явлением, не является фазовым переходом. Появление взаимодействия понижает энергию их образования с ростом концентрации диполей, возникает положительная обратная связь и наблюдается фазовый переход, что и имеет место в кристаллах КТР.

Таким образом, измерения скоростей УЗВ в кристалле КТР позволили рассчитать значения упругих модулей  $C_{11}$  и  $C_{33}$  и построить их зависимость от температуры. При температуре  $T \approx 280\text{K}$  обнаружен структурный фазовый переход II рода, связанный с частичным разупорядочением решетки, что хорошо согласуется с [3, 5, 7].

### Список литературы

1. А.П. Леонов, В.И. Воронкова, С.Ю. Стефанович, В.К. Яновский. Письма в ЖЭТФ **11**, 2, 85 (1985)
2. А.А. Богомолов, Р.М. Гречишкин, О.Н. Сергеева, В.В. Щербаков. Кристаллография **42**, 3, 478 (1997)
3. В.А. Калесникас, Н.И. Павлова, И.С. Рез, И.П. Григис. Литов. физ. сб. (Вильнюс) **22**, 5, 87 (1982)
4. В.К. Яновский, В.И. Воронков, А.П. Леонов, С.Ю. Стефанович. ФТТ **27**, 8, 2516 (1985)
5. А.У. Шелег, Е.М. Зуб, Л.А. Стремоухова, С.А. Гурецкий. Кристаллография **45**, 2, 247 (2000)
6. Беликов Б.П., Александров К.С., Рыжова Т.В. Упругие свойства породообразующих минералов и горных пород. М.: Наука, 1970.
7. А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович, А.М. Лугинец. ФТТ **41**, 3, 497 (1999)