

оказывающих сильное ингибирующее действие на кинетику кристаллизации „аморфной“ фазы ХП.

Л и т е р а т у р а

- [1] Б е л я к о в В.А., С о н и н А.С. – Оптика холестерических жидких кристаллов. М.: Наука, 1984.

Лесотехнический институт
им. Ленинского комсомола,
Свердловск

Поступило в Редакцию
13 сентября 1987 г.
В окончательной редакции
13 декабря 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 5

12 марта 1988 г.

О ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ СТАБИЛЬНОСТИ КРИСТАЛЛОВ $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$

Е.Н. В о л к о в а, В.А. К р а м а р е н к о,
М.Д. Ц и б и з о в а

Хорошо известно, что сегнетоэлектрики семейства KDP являются эффективными нелинейнооптическими материалами, превосходящими остальные кристаллы нелинейной оптики по широте и разнообразию своих применений. За последнее десятилетие значительно вырос интерес к твердым растворам этой группы, получаемым постепенным замещением водорода на дейтерий, что открыло возможность непрерывного изменения некоторых полезных для техники свойств кристаллов. К соединениям указанного типа относятся тетрагональные монокристаллы $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$, используемые в качестве рабочих тел в пространственных модуляторах, удвоителях частоты и параметрических генераторах света.

Нередко для управления их характеристиками необходимо прибегать к значительным вариациям температуры, поэтому вопрос о температурном интервале стабильности тетрагональной фазы кристаллов приобретает большое практическое значение. Он ограничен двумя фазовыми переходами (высокотемпературным и сегнетоэлектрическим), температуры которых (T_p и T_c) неоднократно измерялись [1–8]. Однако имеющиеся экспериментальные данные весьма противоречивы. Для кристаллов с высоким содержанием дейтерия разброс T_p составляет ~ 50 К [1–3], а $T_c \sim 10$ К [4–8], что более чем на порядок превышает точность современного эксперимента. Характер концентрационных зависимостей также различен в разных работах (рис. 1). Выяснение причин этих противоречий, связываемых предположительно [1, 2, 8] с дефектами кристаллической структуры, а также уточнение данных явились задачами настоящей работы.

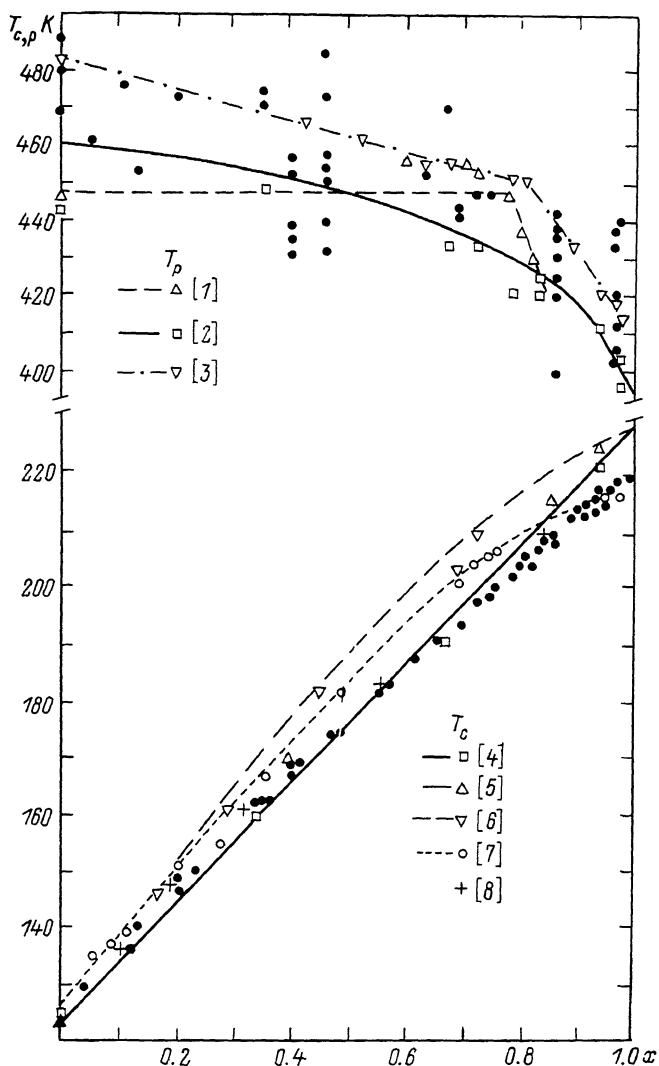


Рис. 1. Зависимости $T_p(x)$ и $T_c(x)$ по нашим (темные обозначения) и литературным (светлые обозначения) данным.

С этой целью температуры фазовых переходов T_c и T_p измерялись на образцах $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$, существенно отличающихся плотностью ростовых (точечных и линейных) дефектов. Так, концентрация железа для нескольких составов менялась от 10^{-2} масс.% до $5 \cdot 10^{-5}$ масс.%, концентрация вакансий водорода, оцениваемая по величине проводимости (σ_3), — на порядок, плотность дислокаций (N) — от 0 до 10^4 см $^{-2}$.

Т а б л и ц а

Интервал изменения T_c и T_p кристаллов $K(D_x H_{1-x})_2 PO_4$ с различной реальной структурой

x	$N, \text{см}^{-2}$	$\sigma_3 \cdot 10^{11} \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$T_c \text{К}$	$T_p \text{К}$
0	0 - $5 \cdot 10^4$	0.9 - 11.0	122.3 - 122.9	465 - 486
0.34	10^2 - $4 \cdot 10^3$	0.6 - 1.5	160.2 - 161.1	448 - 473
0.46	50 - $5 \cdot 10^3$	1.2 - 12.0	173.5 - 174.2	423 - 485
0.86	10 - $2 \cdot 10^3$	0.9 - 12.0	209.4 - 210.2	402 - 443
0.98	0 - 10^4	0.7 - 6.3	217.3 - 218.5	404 - 439

Температуры фазовых переходов измерялись: T_p - методом ДТА с ошибкой $\Delta T_p = \pm 2$ К, T_c - по максимуму в температурной зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon_s(T)$ с ошибкой $\Delta T_c = \pm 0.2$ К. Число измеренных для каждого состава образцов колебалось от 3 до 12, причем наибольшее внимание уделялось составам $x \geq 0.7$, поскольку именно в этой области концентраций наблюдаются максимальные разбросы в значениях T_c [5, 7]. Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 1, 2.

Результаты, аналогичные приводимым в таблице, были получены и для других составов. Из таблицы видно, что разброс T_c составляет ~ 0.6 К, а для всех дейтерированных кристаллов ~ 1 К. Это означает, что вклад в смещение T_c , связанный с дефектами невелик - не более нескольких десятых градуса, поскольку $\frac{dT_c}{dx} \approx 1$ К, а ошибка измерения x (методом [8]) составляла ± 0.01 . Разброс носил случайный характер, никаких корреляций между T_c , N и σ_3 , а также между x , N и σ_3 не наблюдалось.

В случае T_p картина была противоположной. Из таблицы и рисунков видно, что диапазон ее изменения для различных составов менялся от 20 К при $x=0$ до 60 К при $x=0.46$. Наблюдалась четкая корреляция между реальной структурой образца и величиной T_p . Самые высокие T_p были получены на кристаллах, выращенных из специально очищенного сырья с низкой плотностью дислокаций ($N \leq 10^2 \text{ см}^{-2}$). Для кристаллов с концентрацией железа большей 10^{-3} масс.% T_p были, как правило, минимальными.

Следующий эксперимент показал, что примесь железа и большая плотность дислокаций могут быть не прямыми причинами, вызывающими снижение T_p . На рис. 2 показаны зависимости T_p , N и σ_3 от координаты вдоль кристаллографической оси z кристаллов, выращенных из одного раствора с разными скоростями. Образцы для измерений T_p выпиливались вдоль грани [100], N и σ_3 - усреднялись по всей площади z -срезов монокристаллов. Из рис. 2 видно, что для обоих кристаллов при движении от основания к пирамиде наблюдается рост T_p и σ_3 , сопровождаемый падением N . Зависимости $N(h)$ у обоих кристаллов практически совпадают, тогда как $T_p(h)$ и $\sigma_3(h)$ существенно отличаются, причем большим значе-

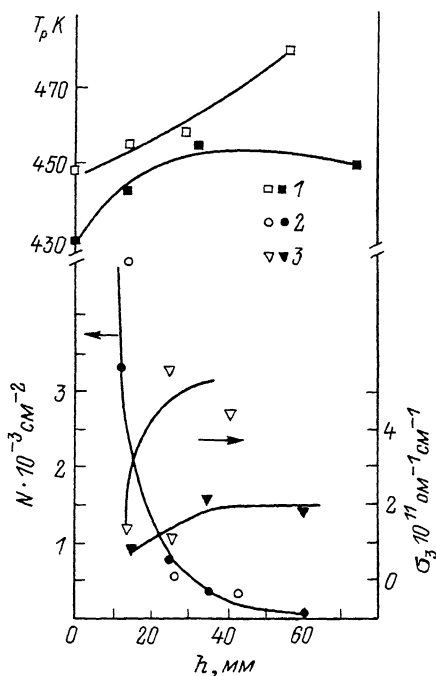


Рис. 2. Зависимости T_p , N и σ_3 от координаты вдоль кристаллографической оси z двух монокристаллов ($x=0.46$), выращенных из одного раствора с разными скоростями: $V_1 = 0.2$ мм в сут. (светлые обозначения) и $V_2 = 0.8$ мм в сут. (темные обозначения). 1 - T_p , 2 - N , 3 - σ_3 .

ниям проводимости кристалла, выращенного с меньшей скоростью, соответствуют более высокие T_p . Различий в примесном составе этих кристаллов обнаружить не удалось.

Таким образом, хотя проведенные эксперименты ясно свидетельствуют о сильной, имеющей максимум при $x \approx 0.5$ зависимости точки высокотемпературного фазового перехода от реальной структуры кристаллов, пока нельзя однозначно ответить на вопрос, какие дефекты ответственны за это. Неясным в связи с этим остается вопрос и о характере $T_p(x)$. Очевидно лишь то, что верхнюю границу устойчивости тетрагональной фазы можно поднимать на несколько десятков градусов подбором оптимальных условий выращивания кристаллов, а по величине T_p судить о степени их совершенства.

Что касается $T_c(x)$, легко видеть, что полученные данные отвечают нелинейному ее характеру с $\frac{d^2 T_c}{dx^2} < 0$. Наши результаты ближе всего к приводимым в [7], отличаясь от них заметно меньшим отклонением от линейности на интервале $0.45 \leq x \leq 0.75$. Можно сделать предположение, что это связано с несколько боль-

шими, чем приводится в [7], ошибками измерения состава. Так, проверка значительно отклоняющихся от линейности данных [6], проведенная в [8] на тех же, что и в [6] образцах, показала присутствие значительных, возрастающих с x ошибок определения состава.

Анализируя работы [4, 5], легко убедиться, что линейная интерпретация $T_c(x)$ в них явилась результатом исследования малого числа составов (четырёх) при довольно грубом измерении T_c ($\Delta T_c = \pm(2-3)$ К) в обеих работах и очень грубом измерении x в [4] ($\Delta x = \pm 0.1$). Полученное авторами [4, 5] значение $T_c(1) = 229$ К не подтвердилось впоследствии ни в одной из последующих работ по KD_2PO_4 . Наше значение $T_c(1) = 220.7$ К согласуется с данными многих авторов [9]. Найденная слабая зависимость температуры фазового сегнетоэлектрического перехода кристаллов $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ от их реальной ростовой структуры позволяет использовать T_c для определения x .

Л и т е р а т у р а

- [1] Shapira Y., Levin S., Gerlich D., Szapiro S. - *Ferroelectrics*, 1978, v. 17, N 3/4, p. 455-457.
- [2] Амандосов А.Т., Величко И.А., Рашкович Л.Н. - *Кристаллография*, 1981, т. 26, в. 2, с. 406-463.
- [3] Yong M., Fang C., Yu X., Wang M., Zheng T., Gao Z. - *Journ. of Cryst. Growth*, 1981, v. 53, N 2, p. 283-291.
- [4] Kamimow I.F. - *Phys. Rev.*, 1965, A 138, N 5A, A1539-1543.
- [5] Loiacono G.M., Balascio J.F., Osborn W. - *Appl. Phys. Letters*, 1974, v. 24, N 10, p. 455-457.
- [6] Баддур А., Струков Б.А., Величко И.А., Сеткина В.Н. - *Кристаллография*, 1972, т. 17, № 5, с. 1065-1066.
- [7] Žezina B., Fousková A., Smutný F. - *Phys. Stat. Solid. (a)*, 1972, v. 11, N 2, K149-K151.
- [8] Волкова Е.Н., Подшивалов Ю.С., Рашкович Л.Н., Струков Б.А. - *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1975, т. 39, № 4, с. 787-789.
- [9] Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. М.: Мир, 1981. 736 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт оптико-физических измерений,
Москва

Поступило в Редакцию
26 ноября 1987 г.