

# Влияние электронного и $\gamma$ -облучения на упругие характеристики кристаллов $\text{KTiOPO}_4$

© В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег

Научно-практический центр по материаловедению Национальной академии наук Белоруссии,  
Минск, Белоруссия

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

(Поступила в Редакцию 11 февраля 2009 г.)

Эхо-импульсным методом измерены модули упругости  $C_{11}$  и  $C_{33}$  необлученных и облученных электронами и  $\gamma$ -квантами кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  в области температур 100–330 К. Показано, что  $C_{11} < C_{33}$  и с ростом температуры их значения плавно уменьшаются, а в области температуры фазового перехода (ФП) второго рода при  $T \sim 281$  К на кривых  $C_{11} = f(T)$  и  $C_{33} = f(T)$  наблюдаются аномалии в виде излома. Установлено, что в результате облучения электронами значения упругих модулей уменьшаются, а температура ФП растет. Облучение кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$   $\gamma$ -квантами дозой  $10^7$  R не оказывает существенного влияния на динамические характеристики этого кристалла.

PACS: 62.20.de, 61.80.Fe, 42.70.Mr

## 1. Введение

Кристаллы  $\text{KTiOPO}_4$  (КТР) являются уникальными кристаллами, обладающими совокупностью интересных физических свойств. Они относятся к группе оптически нелинейных кристаллов с большой нелинейностью оптических характеристик, что делает их очень перспективными для использования в качестве элементов лазерной техники, микро- и оптоэлектроники. Кроме того, они обладают сегнетоэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами, высокой оптической стойкостью и ионной проводимостью [1–4]. Поскольку кристаллы КТР известны как нелинейные оптические материалы, опубликованные в литературе результаты их исследований в основном относятся к оптическим свойствам. В то же время их тепловые и упругие характеристики, которые представляют значительный как научный, так и практический интерес, недостаточно изучены. Кроме того, представляло интерес модифицировать физические свойства этого кристалла, используя различные виды ионизирующего излучения. Поэтому цель настоящей работы состояла в исследовании влияния температуры,  $\gamma$ - и электронного облучения на упругие свойства кристалла  $\text{KTiOPO}_4$ .

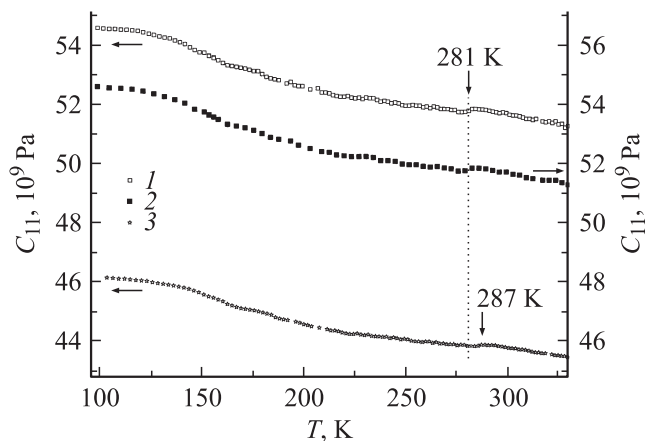
## 2. Методика и результаты исследований

Выращивание монокристаллов КТР проводилось по методике, приведенной в [5].

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 kHz вдоль кристаллографических направлений [100]

и [001]. В случае распространения чистой продольной волны вдоль кристаллографического направления [100] из уравнения Кристофеля следует  $C_{11} = \rho V_{XX}^2$ , где  $C_{11}$  — модуль упругости,  $\rho$  — плотность вещества,  $V_{XX}$  — скорость продольных УЗВ. Аналогично для кристаллографического направления [001] получим  $C_{33} = \rho V_{ZZ}^2$ , где обозначения те же. Определение температурной зависимости скоростей распространений 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  $\pm 0.5$  К, а точность относительных измерений температуры была не ниже 0.3 К. В качестве образцов использовались вырезанные из монокристаллических булы КТР параллелепипеды размером  $\sim 4.5 \times 4.5 \times 11$  mm, вытянутые вдоль кристаллографических направлений [001] и [100]. Измерения проводились в интервале температур 100–330 К. Исследовались как необлученные кристаллы КТР, так и кристаллы, облученные  $\gamma$ -квантами дозой  $10^7$  R и электронами с энергией 4 MeV дозами  $10^{15}$  и  $10^{16}$  см $^{-2}$ .

На рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{33}$  кристалла  $\text{KTiOPO}_4$ , необлученного и облученного различными дозами электронного облучения и  $\gamma$ -квантами соответственно. Поскольку облучение  $\gamma$ -квантами не влияет на величину модуля упругости, на рис. 1 соответствующая кривая построена со сдвигом по оси ординат. Как видно из рисунков, упругие модули с ростом температуры плавно уменьшаются. Наблюдается значительная анизотропия упругих свойств в кристалле КТР. Значения  $C_{33}$  больше  $C_{11}$  примерно в 3 раза. Такая анизотропия обусловлена особенностями кристаллической структуры кристаллов КТР.



**Рис. 1.** Температурные зависимости упругого модуля  $C_{11}$  кристалла  $\text{KTiOPO}_4$ : 1 — необлученного, 2 — облученного  $\gamma$ -квантами дозой  $10^7 \text{ R}$ , 3 — облученного электронами дозой  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ .

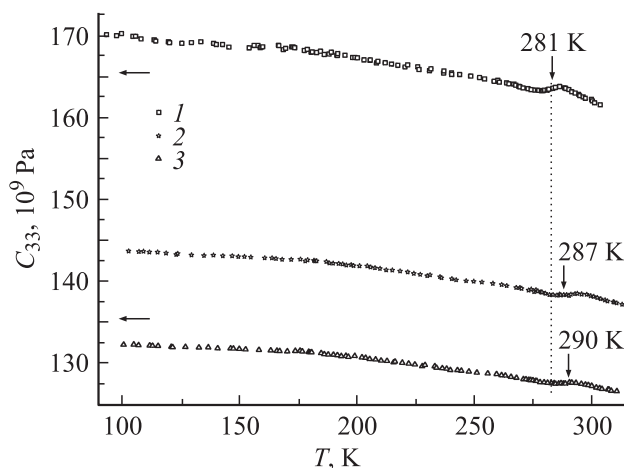
Кристаллическая структура  $\text{KTiOPO}_4$  представляет собой трехмерное соединение цепочек, состоящих из чередующихся сильно искаженных октаэдров  $\text{TiO}_6$  и слабо искаженных тетраэдров  $\text{PO}_4$ , сцепленных вершинами. Они образуют трехмерный анионный каркас [6]. Октаэдры  $\text{TiO}_6$  и тетраэдры  $\text{PO}_4$  представляют собой жесткие образования с сильными химическими связями между атомами. Катионы  $\text{K}^+$  расположены в пустотах структуры, заполняя только их часть. Наличие свободных пустот вдоль оси  $c$  („каналов“ проводимости) и легкоподвижных ионов  $\text{K}^+$  приводит к возникновению высокой ионной проводимости и анизотропии электропроводности в КТР [7]. Кроме того, наличие „каналов“ проводимости вдоль оси  $c$  свидетельствует о том, что в плоскости (001) октаэдры и тетраэдры соединены между собой слабыми химическими связями, а в кристаллографическом направлении [001] имеет место сильное межатомное взаимодействие, обусловленное жесткостью связей в октаэдрах и тетраэдрах. Такой характер сил межатомного взаимодействия приводит к тому, что скорость ультразвуковой волны направления [001] больше, чем в перпендикулярном направлении, т. е.  $C_{33} > C_{11}$ .

Из рис. 1 и 2 видно, что облучение монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  электронами приводит к значительному уменьшению значений упругих модулей  $C_{11}$  и  $C_{33}$  и „сглаживанию“ аномалий в области фазового перехода (ФП). При облучении в кристалле образуются радиационные дефекты в виде вакансий и междоузлий, которые приводят к уменьшению жесткости и разрыву химических связей, что обуславливает уменьшение скорости распространения УЗВ и соответственно модулей упругости  $C_{11}$  и  $C_{33}$ .

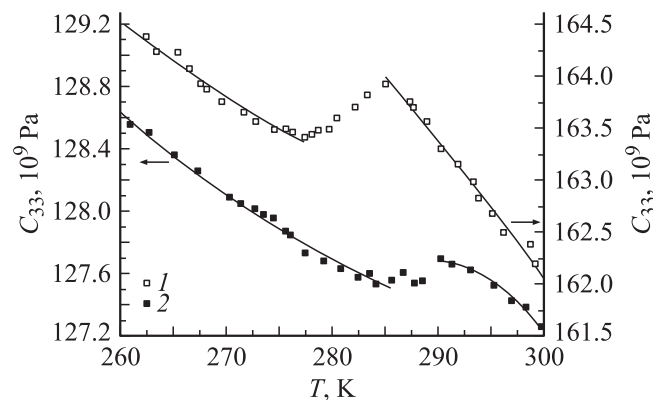
На рис. 3 в разном масштабе представлены температурные зависимости модуля упругости  $C_{33}$  в области ФП для кристалла КТР, необлученного и облученного электронами дозой  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ . Как видно из рисунка, аномалия в области ФП для облученных электронами

кристаллов размывается и смещается в область более высоких температур по сравнению с необлученными. Ранее при исследовании диэлектрических свойств [3], теплоемкости [8] и кристаллографических параметров [9] необлученного кристалла КТР на кривых температурных зависимостей обнаружены аномалии при  $T \approx 281 \text{ K}$ . Как отмечено в [3], при  $T \approx 281 \text{ K}$  в кристалле КТР происходит изменение кристаллической структуры, связанное с разупорядочением калиевой подрешетки, т. е. происходит ФП второго рода. Из приведенных графиков (рис. 1–3) видно, что с ростом дозы электронного облучения температура ФП в кристалле КТР увеличивается. Это, вероятнее всего, обусловлено тем, что образующиеся радиационные дефекты препятствуют процессу разупорядочения калиевой подрешетки.

Из рис. 1 видно, что облучение кристалла КТР  $\gamma$ -квантами дозой  $10^7 \text{ R}$  не влияет ни на величину модуля упругости  $C_{11}$ , ни на температуру ФП. Аналогичные результаты получены и для модуля упругости  $C_{33}$ .



**Рис. 2.** Температурные зависимости упругого модуля  $C_{33}$  кристалла  $\text{KTiOPO}_4$ : 1 — необлученного, 2, 3 — облученного электронами дозой  $10^{15}$  и  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$  соответственно.



**Рис. 3.** Температурные зависимости модуля упругости  $C_{33}$  кристалла  $\text{KTiOPO}_4$  в области ФП: 1 — необлученного, 2 — облученного электронами дозой  $10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

### 3. Заключение

Определены упругие характеристики необлученных и облученных ионизирующим излучением кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  в зависимости от температуры. Показано, что с ростом дозы электронного облучения модули упругости  $C_{11}$  и  $C_{33}$  уменьшаются, а температура ФП второго рода, происходящего в необлученном кристалле при  $T \sim 281$  К, растет, в то время как облучение кристаллов КТР  $\gamma$ -квантами дозой  $10^7$  R не оказывает заметного влияния на эти характеристики.

### 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.А. Маслов, В.В. Щербаков. Кристаллография **42**, 3, 478 (1997).
- [3] В.А. Калесинскас, Н.И. Павлова, И.С. Рез, Й.П. Григас. Литов. физ. сб. **22**, 5, 87 (1982).
- [4] В.И. Воронкова, В.К. Яновский, Т.Ю. Лосевская, С.Ю. Стефанович, С.А. Зверьков, О.А. Алексеева, Н.И. Сорокина. Кристаллография **49**, 1, 131 (2004).
- [5] В.Г. Гуртовой, А.У. Шелег, С.А. Гурецкий, Н.А. Каланда. Кристаллография **53**, 4, 720 (2008).
- [6] I. Tordjman, R. Mosse, J.C. Guitel. Z. Kristallogr. **139**, 103 (1974).
- [7] В.К. Яновский, В.И. Воронкова. ФТТ **27**, 7, 2183 (1985).
- [8] А.У. Шелег, Т.И. Декола, Н.П. Теханович, А.М. Лугинец. ФТТ **41**, 3, 497 (1999).
- [9] А.У. Шелег, Е.М. Зуб, В.Г. Гуртовой, С.А. Гурецкий. ФТТ **50**, 8, 1362 (2008).