

PACS: 42.70.Mр, 81.10.Dn, 42.65.K

Н.А. Каланда, С.А. Гурецкий, А.М. Лугинец, Е.А. Фадеева, А.У. Шелег,
В.Г. Гуртовой

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДАВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И УСЛОВИЙ ВЫРАЩИВАНИЯ

ГНУ Объединенный институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
ул. П. Бровки, 17, г. Минск, 220072, Беларусь
E-mail: kalanda@ifftp.bas-net.by

Проведены исследования по оптимизации условий роста и режимов последующей термообработки кристаллов $(\alpha)K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ с целью увеличения их структурного совершенства. Установлено, что существует оптимальный диапазон значений линейных скоростей роста $V_{gr} = 0.055-0.065$ мм/ч грани (100) монокристаллов $(\alpha)K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$, при которых лучевая прочность имеет максимальные значения, а электропроводность – минимальные. Проведение дополнительного отжига при $pO_2 = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Па по режиму: нагрев со скоростью 100–50 К/ч до 1273 К (выдержка $t = 40-50$ ч) → охлаждение 0.5–8 К/ч до 1173 К и 10–50 К/ч – до 303 К способствовало увеличению значений P_{max} и σ в 1.3 и 1.7 раза соответственно.

В настоящее время одними из часто используемых элементов для электро- и нелинейно-оптических устройств являются монокристаллы $KTiOPO_4$, поскольку они обладают рядом существенных достоинств: высокой прозрачностью, широким интервалом рабочих частот, высоким порогом лазерного разрушения, хорошей температурной и механической стабильностью и т.д. [1–3]. Недостатком $KTiOPO_4$, применяемых в электрооптических устройствах, является трудность управления кристаллами из-за их низкого структурного совершенства и малости величин электрооптических коэффициентов, требующих высоких управляющих напряжений [4,5].

Повышения эффективности использования кристаллов $KTiOPO_4$ в электрооптических устройствах достигали путем частичного замещения ионов K^+ на Rb^+ . Так как ионный радиус Rb^+ на ~ 10% больше, чем у K^+ , то подвижность Rb^+ меньше, чем K^+ [2]. Данное обстоятельство приводит к понижению значений электропроводности, повышению лучевой прочности кристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$, а также показателя преломления, нелинейно- и

электрооптических коэффициентов. Тем не менее существует ряд трудностей, обусловленных, в частности, особенностями теплообмена в растворе-расплаве и влияющих на механизм роста кристаллов и соответственно на формирование их реальной структуры, решение которых и по настоящий момент остается актуальным. Поэтому для увеличения структурного совершенства кристаллов (α)KRTP необходимо проведение работ с целью дальнейшей оптимизации условий роста и режимов их послеростовой термообработки.

Для выращивания кристаллов $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ (где $0.1 < x < 0.5$) использовали термоустановку с нагревательными карбидокремниевыми элементами и автоматической регулировкой температуры, точность поддержания которой ± 0.1 К. Кристаллы выращивали в безвольфрамовых растворах-расплавах на основе исходных окислов $TiO_2-K_2HPO_4-KH_2PO_4$ на затравку с ориентацией в плоскости (100). Измерения электропроводности σ проводили на монокристаллических пластинах толщиной $\sim 1-2$ мм, вырезанных вдоль кристаллографической оси OZ , на переменном токе в диапазоне частот $10-10^6$ Hz. Политермические зависимости σ определяли в режиме квазистационарного непрерывного нагревания образцов в интервале температур $77-500$ К со скоростью ~ 0.008 К/с. Температуру образца измеряли хромель-копелевой термопарой, спай которой находился на поверхности образца. Для измерения лучевой прочности оптических покрытий использовали одномодовый моноимпульсный Nd:YAG лазер с преобразователем частоты лазерного излучения LS-2137 производства СП «LOTIS ТП». Нестабильность выходной энергии излучения 2-й гармоники ($\lambda = 532$ nm) составляла $\pm 2.5\%$, 3-й ($\lambda = 355$ nm) – $\pm 3.5\%$. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре (ДРОН-3, Cu K_α -излучение).

При увеличении концентрации Rb_2O в растворе-расплаве наиболее термодинамически стабильной является высокотемпературная (β)KRTP-фаза. Для получения (α)KRTP-фазы следует понижать температуру выращивания монокристаллов, что приводит к увеличению вязкости раствора-расплава и необходимости понижения скорости роста кристалла, которая контролируется по линейной скорости роста V_{gr} грани (100). Данные по лучевой прочности P_{max} кристаллических образцов и температурной зависимости электропроводности σ , измеренной на частотах 10^2-10^6 Hz, тонких пластин z-срезов (α) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ (где $0.1 < x < 0.5$) использовали для оптимизации режимов выращивания и послеростовой обработки кристаллов.

Установлено, что существует оптимальный диапазон значений линейных скоростей роста грани выращивания монокристаллов (α) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$, при которых лучевая прочность имеет максимальные значения, а электропроводность – минимальные (рис. 1). Увеличение скорости выращивания кристаллов приводит к захвату раствора-расплава и резкому возрастанию плотности дислокаций, что значительно уменьшает порог разрушения. Так,

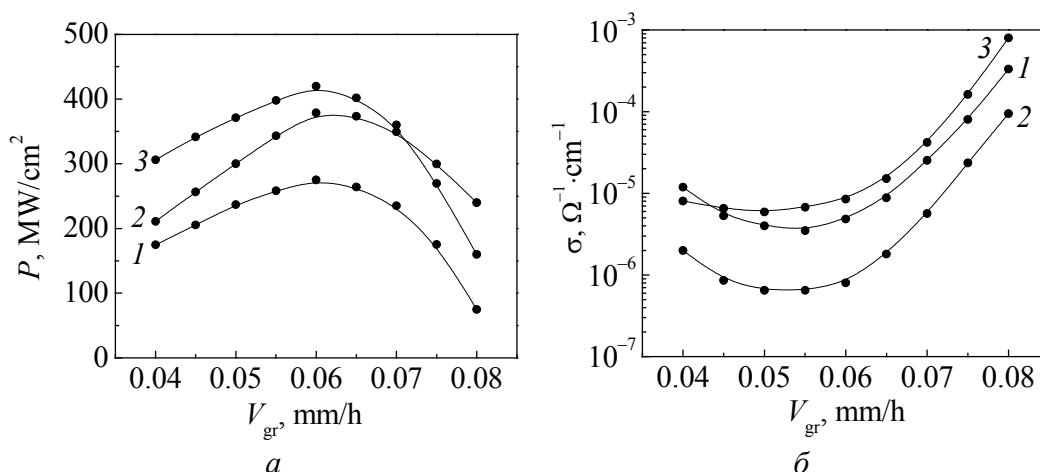


Рис. 1. Влияние скорости роста кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ на их лучевую прочность (а) и электропроводность (б): 1 – $x = 0.1$, 2 – 0.2 , 3 – 0.4

в интервале $V_{\text{gr}} = 0.04\text{--}0.055$ mm/h из-за низкой скорости роста и соответственно незначительного пересыщения происходит резкое уменьшение кристаллизационного давления растущей грани на микровключения, присутствующие в растворе-расплаве, что приводит к их захвату кристаллом. Появление микровключений способствует уменьшению спектральных характеристик кристалла (рис. 2). При увеличении скорости роста ($V_{\text{gr}} = 0.065\text{--}0.08$ mm/h) в кристалле появляются макровключения ввиду захвата им раствора-расплава, стимулирующие образование сети дислокаций, которые значительно снижают значения лучевой прочности (рис. 3).

Для снятия напряжений, уменьшения концентрации катионных и анионных дефектов, а также с целью повышения монокристаллическости кристалла осуществляли дополнительные полиизотермические отжиги при давлении кислорода $p_{\text{O}_2} = 10^5\text{--}10^6$ Pa в интервале температур 1273–303 K. Увеличение

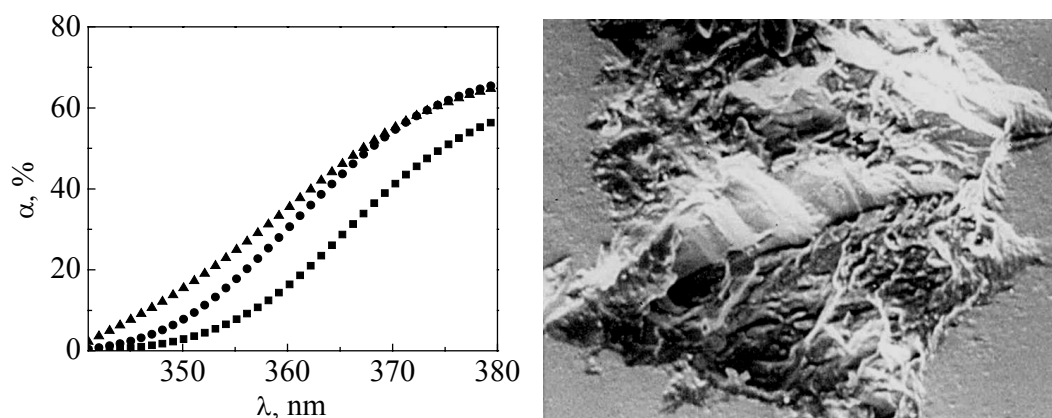


Рис. 2. Прозрачность кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ в ультрафиолетовой области спектра, выращенных при скорости роста $V_{\text{gr}} = 0.04\text{--}0.055$ mm/h: ■ – $x = 0.1$, ● – 0.2 , ▲ – 0.4

Рис. 3. Микроструктура очага разрушения лазерным лучом поверхности кристалла $\text{K}_{0.6}\text{Rb}_{0.4}\text{TiOPO}_4$ на дислокации

значений P_{\max} в 1.3 и σ в 1.7 раза было получено на монокристаллах, отожженных при $p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Па по режиму: нагрев со скоростью 100–50 К/ч до 1273 К (выдержка $t = 40-50$ ч) → охлаждение 0.5–8 К/ч до 1173 К и 10–50 К/ч – до 303 К. Отжиг при давлениях кислорода $p_{\text{O}_2} < 7 \cdot 10^5$ Па по режиму, описанному выше, не приводил к значительным изменениям величин P_{\max} и σ , полученным на неотожженных кристаллах. При $p_{\text{O}_2} > 10^6$ Па значения P_{\max} и σ повышены в 1.1 и 1.2 раза, что значительно ниже величин P_{\max} и σ , полученных при $p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Па. Следует указать, что при давлении кислорода выше 10^6 Па поверхность кристаллов становилась матовой и появлялись напряженные участки. Можно предположить, что ухудшение структурного качества кристаллов (α)KRTp, отожженных при $p_{\text{O}_2} > 10^6$ Па, связано с их переокислением.

Таким образом, установлено, что существует оптимальный диапазон значений линейных скоростей роста $V_{\text{gr}} = 0.055-0.065$ мм/ч грани (100) монокристаллов (α) $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$, при которых лучевая прочность имеет максимальные значения, а электропроводность – минимальные. Проведение дополнительного отжига при $p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Па по режиму: нагрев со скоростью 100–50 К/ч до 1273 К (выдержка $t = 40-50$ ч) → охлаждение 0.5–8 К/ч до 1173 К и 10–50 К/ч – до 303 К способствовало увеличению значений P_{\max} и σ в 1.3 и 1.7 раза соответственно.

1. C.V. Kannan, S. Ganesa Moorthy, C. Subramanian, P. Ramasamy, Cryst. Res. Technol. **37**, 1180 (2002).
2. Q. Guan, J. Wang, W. Cui, J. Wei, Y. Liu, Cryst. Res. Technol. **33**, 821 (1998).
3. C.V. Kannan, S. Ganesa Moorthy, V. Kannan, C. Subramanian, P. Ramasamy, J. Cryst. Growth. **245**, 289 (2002).
4. W.J. Liu, S.S. Jiang, X.R. Huang, X.B. Hu, Appl. Phys Lett. **68**, 25 (1996).
5. K. Daneshvar, E.A. Giess, A.M. Bacon, D.G. Dawes, L.A. Gea, L.A. Boatner, Appl. Phys. Lett. **71**, 756 (1997).

N.A. Kalanda, S.A. Guretskii, A.M. Luginets, E.A. Fadeeva, A.U. Sheleg, V.G. Gurtovoi

FEATURES OF TRANSFORMATION OF THE DEFECTIVE STRUCTURE OF $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ CRYSTALS UNDER THE ACTION OF OXYGEN PRESSURE AND GROWTH CONDITIONS

Studies on the optimization of growth conditions and regimes of the subsequent heat treatment of (α) $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ crystals for the purpose of improving their structural perfection have been carried out. It is established that there is an optimum range of the linear rates of growth $V_{\text{gr}} = 0.055-0.065$ mm/h of face (100) of (α) $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ single crystals with which the damage threshold has maximum values, and electrical conductivity – the minimum ones. Additional annealing with $p_{\text{O}_2} = 7 \cdot 10^5 - 10^6$ Pa according to the

scheme: heating at a rate 100–50 K/h to 1273 K (endurance $t = 40\text{--}50$ h) \rightarrow cooling 0.5–8 K/h to 1173 K and 10–50 K/h to 303 K contributed to an increase in P_{\max} values by a factor of 1.3 and σ increase by a factor of 1.7.

Fig. 1. Influence of the rate of $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ crystals growth on their damage threshold (a) and electrical conductivity (b): 1 – $x = 0.1$, 2 – 0.2, 3 – 0.4

Fig. 2. Transparency of $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ crystals in the ultraviolet region of the spectrum grown at a rate $V_{gr} = 0.04\text{--}0.055$ mm/h: ■ – $x = 0.1$, ● – 0.2, ▲ – 0.4

Fig. 3. Microstructure of the center of destruction of $K_{0.6}Rb_{0.4}TiOPO_4$ crystal surface by laser beam at the dislocation