

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  $\sigma$  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 ( $\alpha$ )K RTP 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  $\pm 0.1$  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  $\sigma$  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  $\sigma$  определяли в режиме квазистационарного непрерывного нагревания образцов в интервале температур  $77-500$  К со скоростью  $\sim 0.008$  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  $K_\alpha$ -излучение).

При увеличении концентрации  $Rb_2O$  в растворе-расплаве наиболее термодинамически стабильной является высокотемпературная ( $\beta$ )K RTP-фаза. Для получения ( $\alpha$ )K RTP-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  $\sigma$ , измеренной на частотах  $10^2-10^6$  Hz, тонких пластин z-срезов ( $\alpha$ ) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$  (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 ( $\alpha$ ) $K_{1-x}Rb_xTiOPO_4$ , 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,

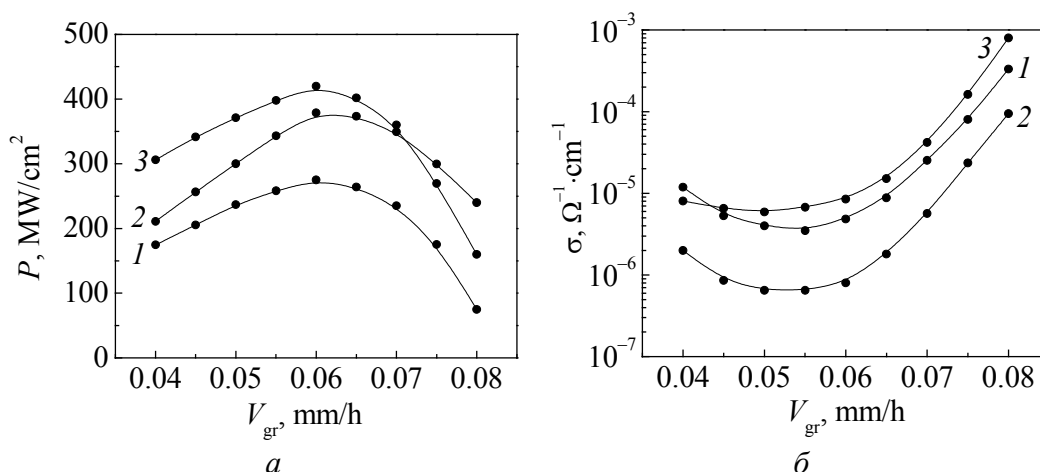


Рис. 1. Влияние скорости роста кристаллов  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$  на их лучевую прочность (а) и электропроводность (б): 1 –  $x = 0.1$ , 2 –  $0.2$ , 3 –  $0.4$

в интервале  $V_{gr} = 0.04\text{--}0.055$  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 ( $V_{gr} = 0.065\text{--}0.08$  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

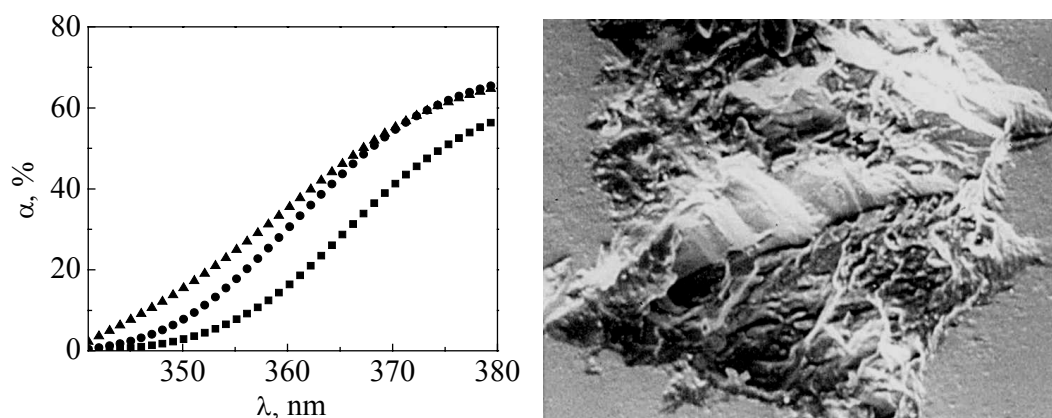


Рис. 2. Прозрачность кристаллов  $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$  в ультрафиолетовой области спектра, выращенных при скорости роста  $V_{gr} = 0.04\text{--}0.055$  mm/h: ■ –  $x = 0.1$ , ● –  $0.2$ , ▲ –  $0.4$

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  $\sigma$  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  $t = 40-50$  h) → 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  $\sigma$ , полученным на неотожженных кристаллах. При  $p_{\text{O}_2} > 10^6$  Па значения  $P_{\max}$  и  $\sigma$  повышены в 1.1 и 1.2 раза, что значительно ниже величин  $P_{\max}$  и  $\sigma$ , 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 ( $\alpha$ )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 ( $\alpha$ ) $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ , 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  $t = 40-50$  h) → охлаждение 0.5–8 К/ч до 1173 К и 10–50 К/ч – до 303 К способствовало увеличению значений  $P_{\max}$  и  $\sigma$  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 ( $\alpha$ ) $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$  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 ( $\alpha$ ) $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$  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  $\sigma$  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