

А.Б. Каплун, А.Б. Мешалкин, А.Д. Головей, В.В. Сафонов,
Г.А. Пасманик, А.К. Потемкин, А.Н. Мальшаков

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ КАЛИЙ ТИТАНИЛ ФОСФАТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Монокристаллы KTiOPO_4 (КТР) были выращены из полифосфатных многокомпонентных флюсов методом Чохральского со скоростью от 2,8 до 7 мм в сутки. Для кристаллов, выращенных со скоростью вытягивания менее 5,2 мм в сутки, лучевая стойкость достигает 3 ГВт/см^2 для длительности импульса 20 нс. Проводимость составила $4 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для Z-оси и менее $1 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ для X- и Y-осей. Коэффициент поглощения на длине волны 1,064 мкм не превышал $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Коэффициент генерации второй гармоники (1,064 мкм \rightarrow 0,532 мкм) на рабочем элементе размерами $10 \times 10 \times 7,7 \text{ мм}^3$ достигал 70% при плотности потока падающего излучения около 10 МВт/см^2 . Максимальная энергия преобразованного излучения достигала 1 Дж в импульсе при $\tau = 20 \text{ нс}$ и $f = 20 \text{ Гц}$. В ИК-спектре отсутствовали пики поглощения на частоте 3585 см^{-1} (2,8 мкм), которые относятся к OH^- группам. Полученные кристаллы не уступают по своим характеристикам кристаллам, выращенным гидротермальным методом.

Монокристаллы KTiOPO_4 (КТР) были выращены из полифосфатных многокомпонентных флюсов [1] методом Чохральского, размеры выращенных буль достигали $60 \times 60 \times 35 \text{ мм}^3$. Скорость вытягивания затравки варьировалась от 2,8 до 7 мм в сутки в направлении оси X. Температурные градиенты в расплаве и воздухе, а также скорость вращения затравки подбирались в зависимости от скорости вытягивания затравки. Время одного цикла выращивания составляло в среднем 6–10 дней, и удавалось вырастить кристаллы достаточного размера для вырезания из них рабочих элементов размерами до $15 \times 15 \times 5 \text{ мм}^3$ для преобразования лазерного излучения Nd:YAG-лазера во вторую гармонику (1,064 мкм \rightarrow 0,532 мкм). На рис. 1 показана карта пластины размером $35 \times 41 \times 5,4 \text{ мм}^3$, вырезанной под углом $20,5^\circ$ к оси X. Измерения проводились по преобразованию излучения Nd:YAG-лазера во вторую гармонику.

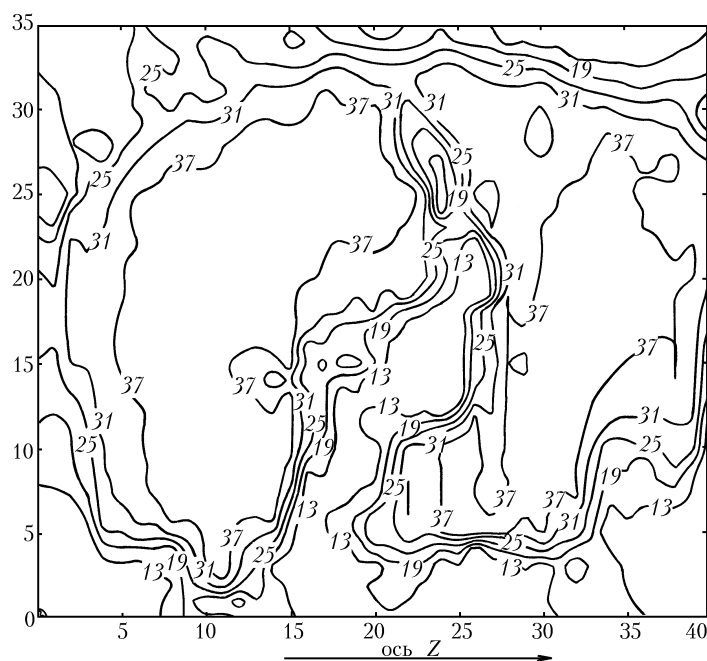


Рис. 1. Карта пластины КТР, построенная по преобразованию излучения Nd:YAG-лазера (1,064 мкм) во вторую гармонику (в условных единицах)

Было обнаружено, что кристаллы, выращенные со скоростью вытягивания больше чем 5,2 мм в сутки, склонны к накоплению примесей и имеют оптическую стойкость около 1 ГВт/см² в объеме, в то время как у кристаллов, выращенных со скоростью вытягивания менее 5,2 мм в сутки, лучевая стойкость достигает 3 ГВт/см² для длительности импульса 20 нс.

Измерения проводимости σ были проведены на образцах размерами 5×5×5 мм³, она составила 4·10⁻¹¹ Ω⁻¹·см⁻¹ для Z-оси и менее 1·10⁻¹² Ω⁻¹·см⁻¹ для X- и Y-осей.

Оптическое поглощение на длине волны 1,064 мкм было измерено следующим образом. Излучение Nd:YAG-лазера с длиной импульса $\tau = 100$ мкс, работающего в режиме свободной генерации, было сфокусировано в образце длиной 7,7 мм. Одновременно через кристалл пропусклось излучение He-Ne-лазера. В результате нагрева за счет поглощения в фокальной перетяжке Nd-YAG-лазера возникало рассеяние света He-Ne-лазера на нагреваемой области. Измеряя интенсивность рассеянного света He-Ne-лазера, можно установить величину тепловой линзы фокальной перетяжки Nd-YAG-лазера и восстановить (после калибровки) величину поглощения. Измеренное значение коэффициента поглощения исследуемых кристаллов на длине волны 1,064 мкм не превышало 1·10⁻⁴ см⁻¹.

Измерения характеристик преобразования лазерного излучения во вторую гармонику проводились с помощью Nd-YAG-лазера с ламповой накачкой с дифракционной расходимостью (длина волны излучения 1,064 мкм, частота 20 Гц, длительность импульса 20 нс, диаметр луча 8 мм). Коэффициент генерации второй гармоники был измерен на рабочем элементе размерами 10×10×7,7 мм³ и достигал 70% при плотности потока падающего излучения около 10 МВт/см². Устойчивая работа преобразователя наблюдалась при энергии до 1 Дж в импульсе и средней мощности преобразованного излучения до 20 Вт (испытаний при более высокой мощности не проводилось).

Для исследования УФ-спектров использовались образцы КТР, вырезанные перпендикулярно оси Z кристалла с размерами 10×10×2 мм³. Запись УФ-спектров осуществлялась на спектрофотометре Spexord-M40 (300–900 нм). ИК-спектры записывались при 77 и 295 К (порошок КТР таблетирован в бромиде калия) на спектрофотометре ИКС-29 в интервале частот 400–4000 см⁻¹. Облучение γ -излучением производилось от Co источника (мощность дозы ~ 0,02 МГр/ч).

Были проведены измерения поглощения в ИК-диапазоне для 2 образцов толщиной 6 мм, вырезанных из кристаллов, выращенных при скорости 5,1 и 5,6 мм в сутки соответственно. Образец №2 (5,6 мм в сутки) имел пики поглощения на частоте 3585 см⁻¹ (2,8 мкм), которые относятся к ОН⁻ группам, закрепившимся на дефектах (их концентрация составляла 12–18 ppm). В спектре образца №1 (5,1 мм в сутки) эти пики отсутствовали и соответственно не было обнаружено ОН⁻ групп.

Идентификация полос поглощения ИК-спектра КТР

Частота, см ⁻¹ , при T _{295 К}	Интенсивность, усл.ед.	Отнесение [2]
1125	слабая	ν_{as} PO ₄
1105	слабая	ν_{as} PO ₄
1053	слабая	ν_{as} PO ₄
1028	слабая	ν_{as} PO ₄
1003	слабая	ν_{as} PO ₄
975	слабая	ν_s PO ₄
820	средняя	валентные связи Ti–O
785	средняя	валентные связи Ti–O
710	слабая	валентные цепочки –Ti–O–
640	слабая	δ_{as} PO ₄
595	средняя	δ_{as} PO ₄
555	средняя	δ_{as} PO ₄
500	средняя	δ_s PO ₄
485	ср. силы	TiO ₆
465	ср. силы	TiO ₆
430	сильная	PO ₄ – ?
405	сильная	TiO ₆ (деформ. O–Ti–O мостики)

Качественное сравнение ИК-спектров, полученных при T = 77 и 295°К, показало их идентичность по числу полос и соотношению интенсивностей, что позволяет предположить наличие одинаковой структуры кристалла при данных температурах. Расщепление некоторых полос имеет резонансную природу. Воздействие γ -излучения приводит к появлению новой

интенсивной полосы поглощения при частоте 1330–1380 см⁻¹. Природа этой полосы устанавливается. Предварительное отнесение остальных полос ИК-спектра приведено в таблице.

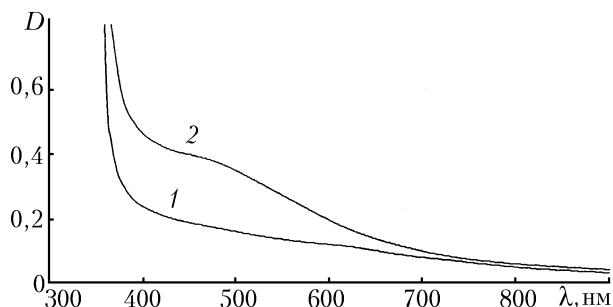


Рис. 2. Спектры УФ-поглощения монокристаллов КТР при 295 К: 1 – необлученный кристалл; 2 – облученный

На рис. 2 представлены спектры УФ-поглощения необлученного 1 и облученного дозой ~ 1 МГр 2 монокристаллов КТР. Исследования кристаллов, выращенных при различных режимах роста, показали, что интенсивность фона и образующихся центров окраски может варьироваться в широких пределах. Представленные на рис. 2 результаты относятся к наиболее высококачественным кристаллам, выращенным со скоростью 5,1 мм в сутки. На кристаллах более низкого качества, выращенных с большей скоростью, после облучения наблюдается неравномерное окрашивание объема. Образующиеся центры окраски при этом сконцентрированы у граней блоков и других ростовых дефектов.

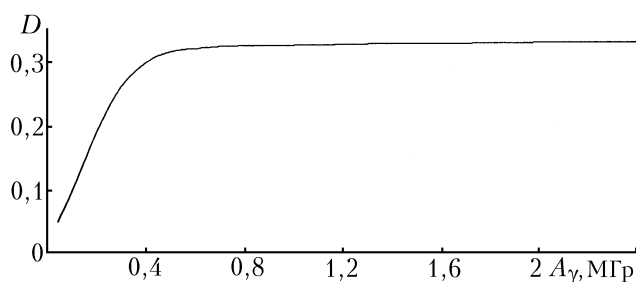


Рис. 3. Кинетика накопления центров окраски в зависимости от поглощенной дозы

Увеличение поглощенной дозы > 0,5–1 МГр не приводит к изменению оптических свойств в спектральном диапазоне 300–900 нм. На рис. 3 представлена зависимость оптической плотности D облученного кристалла от поглощенной дозы. Данная зависимость характерна для кристаллов, обладающих значительной радиационной стойкостью [3]. При этом начальный участок этой кривой описывает кинетику радиационно-химических процессов на примесных или дефектных местах, а конечный участок характеризуется собственной устойчивостью кристалла к радиации. Поэтому по величине оптической плотности и времени выхода на стационарное значение при облучении можно косвенно судить о качестве кристалла. Наведенные центры окраски являются нестабильными и отжигаются при комнатной температуре.

1. Каплун А.Б., Шишкин А.В. // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 445–447.
2. Лазарев А.Н., Маженов Н.А., Миргородский А.П. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2107–2118.
3. Головей А.Д., Семенов С.В., Подгорнова Т.В. и др. // Ж. физич. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1511–1516.

Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск
Новосибирский госуниверситет
Кемеровский госуниверситет
Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород

Поступила в редакцию
1 августа 1995 г.

A.B. Kaplun, A.B. Meshalkin, A.D. Golovey, V.V. Safonov,
G.A. Pismanik, A.K. Potemkin, A.N. Mal'shakov. **Growing of KTiOPO₄ Monocrystals and Investigation of Their Characteristics.**

The KTiOPO₄ (KTP) single crystals have been grown from polyphosphate multicomponent fluxes by the Czochralski process at the rate from 2,8 to 7 mm per day. The beam resistance of the crystals grown at the rate less than 5,2 mm per day reaches 3 GW/cm² at the pulse length of 20 ns. The conductance was $4 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ along Z axis and less than $1 \cdot 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ along X and Y axes. The absorptivity at the wavelength of 1,064 μm did not exceed $1 \cdot 10^{-4} \text{nm}^{-1}$. Second harmonic output coefficient (1,064 $\mu\text{m} \rightarrow 0,532 \mu\text{m}$) reached 70% in the working element of $10 \times 10 \times 7,7 \text{ mm}^3$ size at density of the incident radiation of about 10 MW/cm². Maximum energy of the transformed radiation was 1 Joule per pulse at $\tau = 20 \text{ ns}$ and $f = 20 \text{ Hz}$.

There were no absorption peaks at 3585 cm^{-1} (2,8 μm) frequency (from OH⁻ groups) in the IR spectrum. The working characteristics of the crystals obtained are highly competitive with those of the crystals grown hydrothermally.