

УДК 534.8

Ю.В. Кулешов, В.А. Краковский, Л.Я. Серебренников,  
А.А. Тик, А.В. Пуговкин, Г.И. Шварцман

## Выращивание и монодоменизация кристаллов семейства КТР

Рассмотрена методика выращивания кристаллов КТР. Предложена методика монодоменизации – послеростовой обработки пластин Z-среза кристаллов семейства КТР, позволяющая произвести поворот вектора спонтанной поляризации сегнетоэлектрических кристаллов в электрическом поле при температурах, близких к температуре фазового перехода (температуре Кюри). Описана методика химического травления пластин, позволяющая визуализировать доменную структуру кристаллов.

**Ключевые слова:** кристаллы семейства КТР, раствор-расплавная кристаллизация, химическое травление, монодоменизация.

Семейство кристаллов со структурой типа  $\text{KTiOPO}_4$  (далее – семейство кристаллов КТР) весьма обширно и включает более 100 различных соединений с общей химической формулой  $\text{MM}'\text{OXO}_4$ , где  $\text{M} = \text{K, Rb, Na, Cs, Tl, NH}_4$ ;  $\text{M}' = \text{Ti, Sn, Sb, Zr, Ge, Al, Cr, Fe, V, Nb, Ta, Ga}$ ;  $\text{X} = \text{P, As, Si, Ge}$ , которые образуют ряд твердых растворов без существенных изменений структуры и относятся к классу нецентросимметричных кристаллов с пространственной группой симметрии  $\text{Pna}2_1$  (точечная группа симметрии  $\text{mm}2$ ).

Кристаллы КТР имеют орторомбическую структуру с 64 атомами в элементарной ячейке ( $8 \times \text{KTiOPO}_4$ ) и параметрами решетки  $a=12,814 \text{ \AA}$ ,  $b=6,404 \text{ \AA}$  и  $c=10,616 \text{ \AA}$  [1]. Кристаллическая структура КТР представляет собой трехмерный каркас из связанных вершинами титан-кислородных октаэдров и фосфор-кислородных тетраэдров. В каналах структуры, образованных цепочками октаэдров и тетраэдров, размещаются ионы калия. Рентгеноструктурные исследования убедительно показали, что электрофизические свойства кристаллов КТР, в частности нелинейные и электрооптические, зависят от положения ионов  $\text{Ti}^{4+}$  в октаэдрах, а также ионов  $\text{P}^{5+}$  в тетраэдрах. Кристаллы КТР – суперионные проводники, и проводимость их определяется движением ионов калия в каналах структуры [1, 2].

Структурные свойства кристаллов, в свою очередь, зависят от чистоты исходных материалов, из которых синтезируются эти химические соединения – тройные оксиды калия, титана и фосфора, и способа получения их в монокристаллическом состоянии.

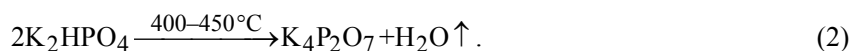
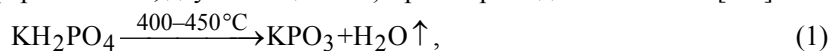
**Выращивание кристаллов семейства КТР.** Кристаллы семейства КТР разлагается при плавлении вблизи температуры  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , так что выращивать эти кристаллы из расплава невозможно. Поэтому кристаллы семейства КТР могут быть выращены только из растворов. В настоящее время разработаны два метода выращивания этих кристаллов из растворов: гидротермальный и метод раствор-расплавной кристаллизации.

Гидротермальный процесс выращивания КТР требует температур порядка  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  в зоне растворения и  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  вблизи затравки и высоких давлений до  $2,5 \cdot 10^4 \text{ Па}$ . Скорости роста кристаллов составляют доли миллиметра в сутки [3].

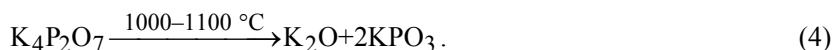
Более предпочтительным методом выращивания кристаллов семейства КТР является кристаллизация из раствора в расплаве легкоплавких солей и окислов (далее – раствор-расплав). В зависимости от состава раствор-расплава выращивание проводят в температурном интервале от  $750$  до  $1030 \text{ }^\circ\text{C}$ . Преимуществом процесса является то, что он идет при атмосферном давлении в открытых тиглях. Скорости роста качественных кристаллов составляют порядка одного миллиметра в сутки.

Для выращивания кристаллов КТР нами использовалась одна из разновидностей раствор-расплавного метода, при котором в процессе роста затравка, опущенная в самую холодную, приповерхностную часть раствор-расплава, медленно вытягивается и одновременно вращается реверсивно с заданным ускорением и замедлением. Рост идет за счет понижения температуры расплава. Ниже температуры насыщения раствор-расплав становится пересыщенным, и на затравке проходит кристаллизация.

Обычно в качестве растворителя для выращивания  $\text{KTiOPO}_4$  используется бинарная система  $\text{KPO}_3 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , получаемая из химических реактивов  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (калий фосфорнокислый, однозамещенный) и  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (калий фосфорнокислый, двухзамещенный) при нагреве до 400–450 °С [3-5]:



Кристаллообразующие окислы вводятся в раствор-расплав в виде  $\text{KPO}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Образование фазы  $\text{KTiOPO}_4$  в растворе-расплаве проходит при температурах от 1000 до 1100 °С (в зависимости от состава раствора-расплава) по реакции



Состав раствора-расплава можно представить в виде двух фаз:  $\text{KTiOPO}_4$  – «растворитель». В зависимости от соотношения трех компонентов ( $\text{KPO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{TiO}_2$ ) растворителем, например, может оказаться  $\text{KPO}_3$ ,  $\text{K}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$  ( $2\text{KPO}_3 + \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  или  $\text{K}_6\text{P}_2\text{O}_8$  ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ). Отношение К:Р в этих растворителях изменяется от 1 до 3. Для уменьшения вязкости раствор-расплава и понижения температуры насыщения иногда в состав растворителя добавляют легкоплавкие окислы свинца или вольфрама ( $\text{PbO}$ ,  $\text{WO}_3$ ) и др.

Приготовление (наплавление) раствора-расплава и кристаллизацию проводят в платиновых тиглях. Процесс выращивания кристаллов можно разделить на несколько этапов:

- наплавление раствор-расплава;
- измерение температурного поля в раствор-расплаве;
- вымешивание раствор-расплава платиновой мешалкой;
- определение температуры насыщения с помощью пробной затравки;
- загрузка затравочного кристалла;
- процесс выращивания: рост кристаллов идет в режиме с понижением температуры раствор-расплава; затравочный кристалл вращается реверсивно и одновременно вытягивается с заданной скоростью по определенной программе;
- отделение выращенного кристалла от раствор-расплава, охлаждение с заданной скоростью.

Весь процесс выращивания кристалла весом 300÷550 г занимает 70÷80 сут. Кристаллы выращиваются на затравки, ориентированные по  $X$  (направление  $[100]$ ) или  $Y$  (направление  $[010]$ ) (рис. 1).

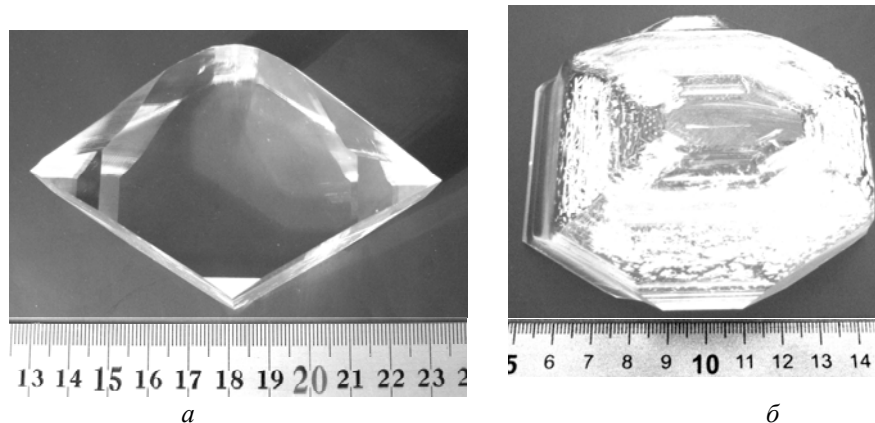


Рис. 1. Кристаллы КТР, выращенные в направлении  $Y$  (а) и в направлении  $X$  (б)

**Монодоменизация кристаллов семейства КТР.** Процесс монодоменизации кристалла можно разделить на четыре этапа.

На первом, подготовительном, этапе образец ( $Z$ -пластину, вырезанную из кристалла) с двух сторон покрывают спиртовой суспензией кристалла, растертого в ступке до размера зерен 5–10 мкм (суспензия  $\text{KTiOPO}_4$  для пластин из монокристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , суспензия  $\text{RbTiOPO}_4$  – для  $\text{RbTiOPO}_4$ ), и помещают между плоскими платиновыми электродами. Затем образец устанавливают в термический блок, регулировка температуры в котором осуществляется прецизионным программным регулятором температуры.

На втором этапе температура в термическом блоке повышается со скоростью 50–60 °С/ч до температуры, на 20÷30 °С превышающей температуру Кюри кристалла (953 °С для кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$ , 775 °С – для  $\text{RbTiOPO}_4$ ).

На третьем этапе процесса на пластину подается напряжение от источника постоянного тока. Величина напряжения зависит от геометрических размеров пластины и определяется экспериментальным путем, таким образом, чтобы плотность тока через образец не превышала 400÷450 мкА/см<sup>2</sup> для кристаллов  $\text{KTiOPO}_4$  и для пластин из кристалла  $\text{RbTiOPO}_4$  – 50÷60 мкА/см<sup>2</sup>. Пластина выдерживается под током при этой температуре в течение 4÷6 ч.

На четвертом этапе процесса образец охлаждается со скоростью 30 °С/ч до температуры на 60–100 °С ниже температуры Кюри. Дальнейшее охлаждение ведут со скоростью 60 °С/ч, подачу напряжения прекращают по завершении охлаждения [4, 5].

Для выявления доменной структуры кристаллическую булю разрезают на Z-пластины, шлифуют. Шлифованные пластины подвергаются химическому травлению в водном растворе КОН и  $\text{KNO}_3$  в соотношении 2:1 при температуре 80 °С. Экспериментальным путем было выявлено, что время травления пластин  $\text{KTiOPO}_4$  составляет 60 мин, время травления пластин  $\text{RbTiOPO}_4$  – 40 мин. После травления пластины отмывают проточной водой в течение 30 мин.

На рис. 2, 4, 6 представлены примеры доменной структуры, образовавшейся в процессе роста кристалла, на поверхности пластин (ростовая доменная структура). Доменная структура, полученная после монодоменизации этих пластин, показана на рис. 3, 5, 7. В результате химического травления часть поверхности Z-пластин остается матовой (шероховатой) в случае отрицательного заряда расположенного вблизи поверхности пластины (отмечены серым цветом на рисунках), или же становится прозрачной (гладкой) – в случае положительного заряда (отмечено белым цветом). Противоположные стороны пластин показаны на рисунках буквами «а» и «б».



Рис. 2. Ростовая доменная структура кристалла КТР, пластина № 1

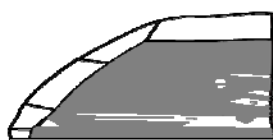


Рис. 3. Доменная структура кристалла КТР, пластина № 1, полученная в результате монодоменизации



Рис. 4. Ростовая доменная структура кристалла КТР, пластина № 2



Рис. 5. Доменная структура кристалла КТР, пластина № 2, полученная в результате монодоменизации



Рис. 6. Ростовая доменная структура кристалла КТР, пластина № 3

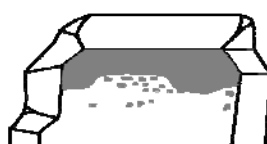
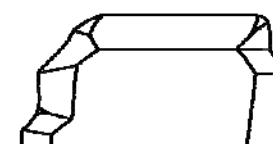


Рис. 7. Доменная структура кристалла КТР, пластина № 3, полученная в результате монодоменизации



**Заключение.** По описанной выше методике выращены оптически прозрачные монокристаллы КТР без включений маточного раствора. Вес кристаллов достигал 525 г при выращивании из тигля, вмещающего 4500 г раствор-расплава.

Из монокристаллов изготовлены пластины Z-среза размером до 40×110 мм, толщиной до 13 мм. Подобраны режимы монодоменизации пластин, позволяющие получать монодоменные пластины.

*Литература*

1. Сорокина Н.И. Закономерные связи состав–структура–свойства в кристаллах семейства титанил-фосфата калия, установленные методами прецизионного рентгеноструктурного анализа: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.18. – М., 2006. – 46 с.
2. Структура и свойства монокристаллов титанил-фосфата калия, легированных оловом / О.Д. Кротова, Н.И. Сорокина, И.А. Верин и др. // Кристаллография. – 2003. – №6. – С. 992–999.
3. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учеб. пособие для студентов. – М.: МИСИС, 2000. – 431 с.
4. Патент 2382837 RU, МПК С30В33/04 (2006.01) С30В29/30 (2006.01). Способ поляризации монокристалла танталата лития / И.В. Бирюкова, М.Н. Палатников, В.Т. Калинин; заявлено 28.11.2008; опубликовано 27.02.2010.
5. United States Patent 5322588. Method for producing  $\text{KTiOPO}_4$  single crystal / Habu Kazutaka (То-кью, JP), Okamoto Tsutomu (Kanagawa, JP), Aso Koichi (Kanagawa, JP) Tatsuki Koichi (Kanagawa, JP); Application Number: 07/921230; Publication Date: 06.21.1994; Filing Date: 07.29.1992.

---

**Кулешов Юрий Валерьевич**

Аспирант каф. электронных приборов (ЭП) ТУСУРа  
Тел.: 8-962-790-75-61  
Эл. почта: k\_yuri\_v@sibmail.com

**Краковский Виктор Адольфович**

Д-р техн. наук, директор ООО «Кристалл Т», г. Томск

**Серебrenников Леонид Яковлевич**

Канд. техн. наук, доцент каф. ЭП ТУСУРа

**Тик Александр Августович**

Конструктор ИСЭ СОРАН

**Пуговкин Алексей Викторович**

Д-р техн. наук, профессор каф. ТОР ТУСУРа

**Шварцман Григорий Исаакович**

Канд. техн. наук, доцент каф. ЭП ТУСУРа

Kuleshov Y.V., Krakowsky V.A., Serebrennikov L.J., Tik A.A., Pugovkin A.V., Schwartzman G.I.

**Growth and single-domain state of KTP crystals**

We investigated the method of growth of KTP crystals. In this paper we offer the technique of single-domain state – after-the-growth wafer processing Z-cut of KTP crystals, which allows to make the rotation vector of the spontaneous polarization of ferroelectric crystals in the electric field at temperatures close to Curie temperature. There described the technique for chemical etching of plates, which allows to visualize the domain structure of crystals.

**Keywords:** crystals of KTP, the flux crystallization, chemical etching, single-domain state.