

УДК 534.8

И.А. Паргачёв, В.А. Краковский, Л.Я. Серебренников,  
А.Е. Мандель, С.М. Шандаров, А.В. Пуговкин, Ю.В. Кулешов, Г.И. Шварцман

## Получение и электрофизические свойства кристаллов GTR-KTP

Раствор-расплавным методом выращены высокоомные кристаллы KTP. Исследованы электропроводность и электрооптические коэффициенты выращенных кристаллов. Измеренная электропроводность составляла  $\sigma = 2 \cdot 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

**Ключевые слова:** кристаллы KTP, высокоомный KTP, электропроводность, электрооптический коэффициент.

Кристаллы KTP имеют ряд преимуществ перед другими кристаллами, используемыми в нелинейной оптике. Кристаллы KTP обладают высокими нелинейно-оптическими свойствами, большой лазерной прочностью, высокой оптической однородностью и невысокими значениями управляющих напряжений. Фактически кристаллы KTP заметно превосходят другие известные нелинейно-оптические материалы для таких применений, как удвоение частоты при построении лазеров зеленого света и импульсных лазеров пикосекундной и фемтосекундной длительности [1, 2].

**Выращивание кристаллов KTP.** Кристаллы KTP не могут быть получены из собственных расплавов, так как они плавятся с разложением при температуре выше 1150 °С. Поэтому для получения этих кристаллов используются растворные методы выращивания – гидротермальный и раствор-расплавный.

Впервые кристаллы KTP были выращены гидротермальным методом [3, 4]. По своим свойствам, в частности по ионной проводимости, они были лучше, чем кристаллы, полученные позднее раствор-расплавным методом. Однако малые скорости роста (доли миллиметра в сутки), трудности в осуществлении динамических режимов роста и сложности в управлении процессом из-за необходимости работы с автоклавами высокого давления и, в свою очередь, успехи в получении более совершенных кристаллов раствор-расплавной кристаллизацией в последующие годы привели к тому, что большинство кристаллов KTP выращивают раствор-расплавным методом [1].

Несомненные преимущества раствор-расплавного метода:

- большие скорости роста (до 1 мм в сутки);
- работа с открытым тиглем, которая позволяет на определенных стадиях процесса вводить в раствор-расплав мешалку для перемешивания раствор-расплава, пробные заправки для определения температуры насыщения, термопару для определения распределения температуры в объеме раствора расплава (тепловое поле в растворе-расплаве);
- простота в реализации динамических режимов вращения и вытягивания затравочного кристалла и отделение выросшего кристалла после окончания процесса роста.

Для выращивания кристаллов KTP 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 соответствующим ускорением и замедлением. Рост идет за счет понижения температуры расплава. Ниже температуры насыщения раствор-расплав становится пересыщенным, и на затравке, размещенной в самой холодной части раствора расплава (приповерхностная область) проходит кристаллизация.

Процесс выращивания начинается с приготовления раствор-расплава. Исходные реактивы особой чистоты, выпускаемые промышленно в виде солей  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и оксида  $\text{TiO}_2$ , в определенной пропорции загружаются в платиновый тигель и расплавляются.

В результате химических реакций в раствор-расплаве при температурах 1000÷1100 °С образуется ненасыщенный раствор  $\text{KTiOPO}_4$  в растворителе  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  или  $\text{KPO}_3$ ,  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  в зависимости от соотношений исходных реактивов.

После приготовления раствор-расплава тигель с раствор-расплавом помещают в ростовую печь с определенным распределением температуры (тепловым полем), в раствор-расплав помещают пла-

тиновую мешалку и проводят вымешивание в течение нескольких суток для получения гомогенного, насыщенного раствор-расплава. Затем производится измерение температуры по высоте раствор-расплава и с помощью пробных затравок определяется температура насыщения раствор-расплава.

Далее в раствор-расплав загружается основная затравка определенной формы и ориентации. В самом же процессе роста мы контролируем и изменяем несколько независимых параметров: скорость снижения температуры в раствор-расплаве; скорость вращения растущего кристалла и параметры реверсивного вращения; скорость вытягивания растущего кристалла. Кроме того, по весам, на которых непрерывно взвешивается растущий кристалл, контролируется вес растущего кристалла. Выбор большинства этих параметров традиционно проводился эмпирически и в ряде последующих экспериментов уточнялся и изменялся.

После проведения процесса роста, в течение которого температура раствор-расплава понижается на 70–80 °С, вращение растущего кристалла прекращается, кристалл поднимается над раствор-расплавом на  $2\pm 3$  мм, а температура раствор-расплава понижается со скоростью 20–30 °С/ч до комнатной температуры.

По разработанной нами методике были выращены кристаллы GTR-КТР (высокоомные кристаллы КТР) весом 300–320 г, размерами 35×60×110 мм по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$  соответственно. Полученные кристаллы разрезались на пластины  $Z$ -среза для измерения электрофизических характеристик кристаллов.

**Измерение электропроводности кристаллов.** Использование монокристаллов КТР в электрооптике ограничивается электрохромной деградацией кристаллов в электрических полях [5, 6]. Это связано с тем, что кристаллы КТР обладают высокой ионной проводимостью, что приводит при включении электрического поля к инжекции материала электродов в кристалл. Электропроводность кристаллов меняется в зависимости от приложенного напряжения.

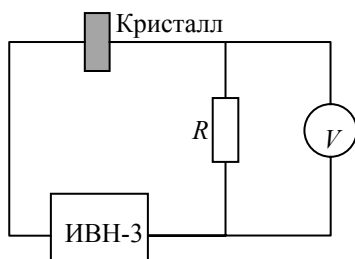


Рис. 1. Схема установки для измерения электропроводности кристаллов

Для измерения электропроводности кристалла нами использовалась установка, схема которой приведена на рис. 1.

Кристалл GTR-КТР толщиной 2 мм вдоль оси  $z$  с напыленными электродами помещался в специальный держатель. Постоянное напряжение питания подавалось от источника ИВН-3 и изменялось в процессе измерения от 500 до 2000 В с интервалом 100 В. Последовательно с кристаллом было включено сопротивление  $R = 20$  МОм. Падение напряжения на сопротивлении измерялось ламповым вольтметром с входным сопротивлением 17 МОм. Результаты измерения электропроводности кристалла вдоль оси  $z$  в зависимости от приложенного к кристаллу напряжения приведены на рис. 2. Погрешность измерений не превышала 10%.

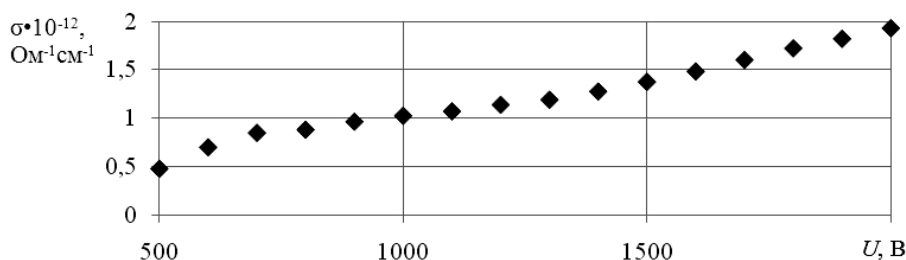


Рис. 2. Зависимость электропроводности кристалла GTR-КТР от приложенного напряжения

Как видно из приведенного графика, ионная проводимость  $\sigma$  кристалла GTR-КТР вдоль оси  $z$  в диапазоне 500–2000 В не превышает  $2 \times 10^{-12}$  Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ .

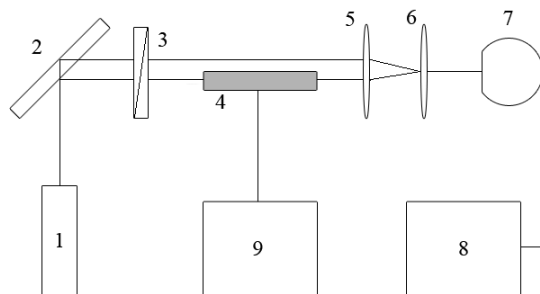
**Измерение электрооптических коэффициентов кристаллов.** В кристаллах КТР в матрице электрооптических коэффициентов содержится пять ненулевых компонент  $r_{13}$ ,  $r_{23}$ ,  $r_{33}$ ,  $r_{42}$  и  $r_{51}$ . Электрооптические компоненты тензора электрооптических коэффициентов  $r_{ij}$  существенно различаются для различных направлений распространения света и ориентации его поляризации. Если внешнее электрическое поле имеет только компоненту  $E_z$ , волновая нормаль параллельна оси  $y$  кристалла, а поляризация света ориентирована по оси  $z$ , то наведенное полем двулучепреломление определяется

коэффициентом  $r_{33}$ . При ориентации поляризации света по оси  $x$  наведенное полем двулучепреломление определяется коэффициентом  $r_{13}$ .

Для измерения электрооптических коэффициентов кристалла была собрана экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 3.

Рис. 3. Установка для измерения электрооптических коэффициентов кристаллов:

- 1 – He-Ne лазер ( $\lambda = 633$  нм); 2 – делительная пластинка; 3 – поляризатор; 4 – кристалл; 5 и 6 – собирающие линзы; 7 – видеокамера; 8 – компьютер; 9 – источник высоковольтного напряжения



В качестве источника излучения использовался He-Ne лазер с круговой поляризацией 1. Выходящий из лазера луч света делился пластинкой 2 на два параллельных пучка, один из которых проходил через кристалл 4. Линейная поляризация обоих световых пучков задавалась поляризатором 3. Измерения проводились с тремя кристаллами GTR-KTP размерами  $2 \times 10 \times 2$  мм по осям  $x, y, z$  соответственно, вырезанных из одной були. Излучение лазера направлялось вдоль оси  $y$  кристаллов. Внешнее электрическое поле прикладывалось вдоль оси  $z$  с помощью металлических электродов, напыленных на кристалл. Электрическое поле задавалось источником высоковольтного напряжения 9 в диапазоне от 0 до 2000 В с дискретностью 100–200 В. В области сведения лучей образовывалась интерференционная картина, которая регистрировалась с помощью видеокамеры 7 и передавалась на персональный компьютер 8. Характер смещения интерференционной картины в зависимости от приложенного напряжения представлен на рис. 4.

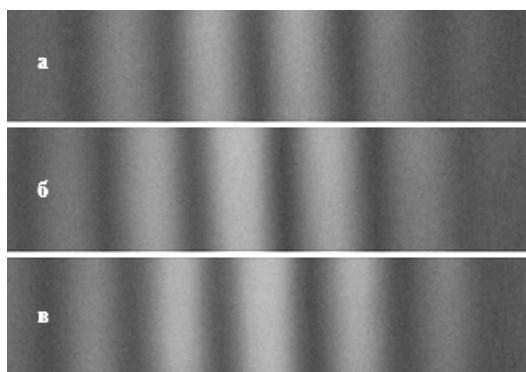


Рис. 4. Смещение интерференционной картины в зависимости от приложенного напряжения:  
а – 0; б – 300; в – 600 В

Поляризация входящего в кристалл света была направлена либо вдоль оси  $x$ , либо вдоль оси  $z$  для измерения электрооптических коэффициентов  $r_{13}$  и  $r_{33}$  соответственно. Интерференционные картины обрабатывались по специальной программе, реализованной в среде MathCAD. Типичные зависимости смещения фазы интерференционной картины от приложенного напряжения представлены на рис. 5.

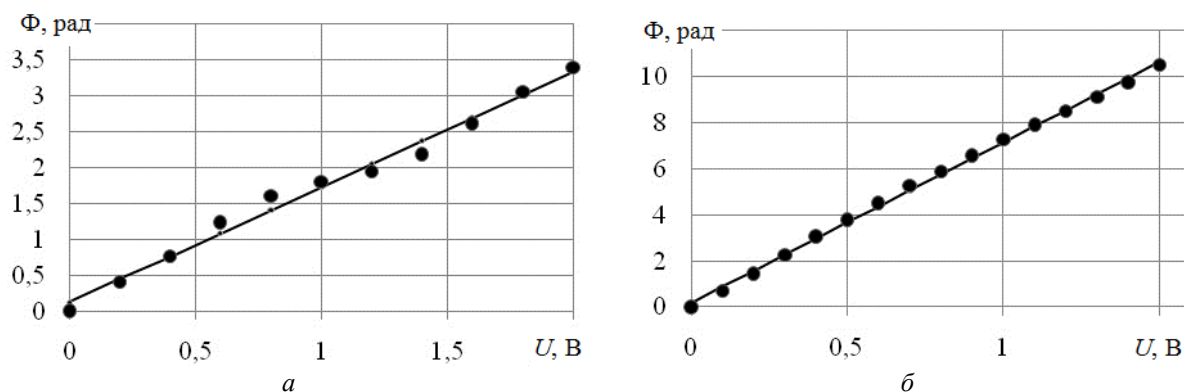


Рис. 5. Характерное смещение фазы интерференционной картины от приложенного к кристаллу напряжения: а – электрическое поле, приложенное вдоль оси  $x$ ; б – электрическое поле, приложенное вдоль оси  $y$

Фазовая задержка, вносимая кристаллом, при поляризации света по осям  $x$  и  $z$  определяется по формулам:

$$\Delta\Phi_x = \frac{\pi \cdot n_x^3 r_{13}}{\lambda} \cdot U \cdot \frac{l}{d}, \quad (1)$$

$$\Delta\Phi_z = \frac{\pi \cdot n_x^3 r_{33}}{\lambda} \cdot U \cdot \frac{l}{d}, \quad (2)$$

где  $l$  – длина кристалла;  $d$  – толщина кристалла;  $n_x$  и  $n_z$  – показатели преломления для длины волны  $\lambda = 633$  нм.

При расчете электрооптических коэффициентов  $r_{13}$  и  $r_{33}$  показатели преломления брались равными  $n_z = 1,867$  и  $n_x = 1,764$  [7]. Рассчитанные по формулам (1, 2) электрооптические коэффициенты составляли:  $r_{13} = 9,031$  пм/В,  $r_{33} = 39,11$  пм/В для первого образца;  $r_{13} = 9,565$  пм/В,  $r_{33} = 36,07$  пм/В для второго образца;  $r_{13} = 9,244$  пм/В,  $r_{33} = 37,44$  пм/В для третьего образца. Различие электрооптических коэффициентов образцов может быть связано как с погрешностями эксперимента, так и с неоднородностями були, из которой были вырезаны образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 годы)» и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (Гос. контракт № 02.740.11.0553).

#### *Литература*

1. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учеб. пособие для студентов. – М.: МИСИС, 2000. – 232 с.
2. 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. – М., 2006. – 46 с.
3. Satyanarayan M.N., Deepthy A., Bhat H.L. Potassium titanyl phosphate and its isomorphs: growth, properties and applications // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 1999. – Vol. 24, № 2. – P. 103–191.
4. Hydrothermal growth of KTP in the medium range of temperature and pressure / S.Q. Jia, H.D. Niu, J.G. Tan et al. // J. Crystal Growth. – 1990. – Vol. 99. – P. 900–904.
5. Применение модуляторов на кристаллах KTP в Nd:YAG-лазерах с высокой средней мощностью / В.А. Русов, В.А. Серебряков, А.Б. Каплун, А.В. Горчаков // Оптический журнал. – 2009. – Т. 76, № 6. – С. 6–7.
6. Электрохромный эффект в кристаллах титанат фосфата / В.В. Лемешко, В.В. Обуховский, А.В. Стоянов и др. // Укр. физич. журнал. 1986. – Т. 31, № 11. – С. 1747–1750.
7. Гурзядян Г.Г. Нелинейно-оптические кристаллы. Свойства и применение в квантовой электронике: справочник / Г.Г. Гурзядян, В.Г. Дмитриев, Д.Н. Никогосян. М.: Радио и связь, 1991. – 160 с.

---

#### **Паргачёв Иван Андреевич**

Аспирант каф. электронных приборов (ЭП) ТУСУРа  
Тел.: 8-913-862-69-00  
Эл. почта: underfin@mail.ru

#### **Кулешов Юрий Валерьевич**

Аспирант каф. ЭП ТУСУРа

#### **Краковский Виктор Адольфович**

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

**Серебренников Леонид Яковлевич**

Канд. техн. наук, доцент каф. ЭП ТУСУРа

**Мандель Аркадий Евсеевич**

Д-р физ.-мат. наук, профессор каф. СВЧ ТУСУРа

**Шандаров Станислав Михайлович**

Д-р физ.-мат. наук, профессор, зав. каф. ЭП ТУСУРа

**Пуговкин Алексей Викторович**

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

**Шварцман Григорий Исаакович**

Канд. техн. наук, доцент каф. ЭП ТУСУРа

Pargachev I.A., Krakowsky V.A., Serebrennikov L.Y., Mandel A.E.,  
Shandarov S.M., Pugovkin A.V., Kuleshov U.V., Shvartzman G.I.

**Growing and electro physical properties of GTR-KTP crystals**

The high-resistance KTP crystals by the method of a solution in a melt were grown. The results of investigations of electrical conductivity and electro-optic coefficients of the grown crystals are represented. Measured electrical conductivity was  $\sigma = 2 \cdot 10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

**Keywords:** KTP crystals, high-resistance KTP, electrical conductivity, electro-optic coefficient.

---