

УДК 548.5

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДОВ РОСТА КРИСТАЛЛОВ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ И $\text{LiIO}_3$ КАК МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТОТЫ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2019 г. А. Н. Севрюкова<sup>1,\*</sup>, В. И. Рубаха<sup>1</sup>, А. П. Прохоров<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт прикладной физики РАН, Нижний Новгород, Россия

\* E-mail: sevriukova@ipfran.ru

Поступила в редакцию 12.04.2018 г.

После доработки 12.04.2018 г.

Принята к публикации 23.05.2018 г.

Представлены результаты развития методов выращивания кристаллов  $\text{LiIO}_3$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Выращены кристаллы нитрата бария размером до  $12 \times 12 \times 100 \text{ мм}^3$  и иодата лития размером до  $120 \times 120 \times 200 \text{ мм}^3$  необходимого оптического качества. Представлены результаты изучения влияния pH на морфологию ростовых граней кристаллов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . С помощью атомно-силовой сканирующей микроскопии получены данные о морфологии граней  $\{111\}$  и  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  кристаллов, выращенных при различной кислотности раствора. Показана возможность изготовления оптических элементов из кристаллов  $\text{LiIO}_3$  размером  $\sim 100 \times 100 \times 100 \text{ мм}^3$ .

DOI: 10.1134/S0023476119040209

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений исследований в настоящее время является развитие способов выращивания кристаллов, направленное на повышение их качества и габаритов для создания оптических устройств преобразования частоты лазерного излучения видимого и ближнего ИК-диапазонов. Наиболее подходящими материалами для таких устройств на основе твердотельных активных элементов являются нелинейные кристаллы KDP, DKDP, KTP, BBO,  $\text{LiIO}_3$ . Причем в [1] установлено, что перспективным кристаллом для генерации второй гармоники является кристалл иодат лития, при синхронизме I типа эффективность преобразования во вторую гармонику составила 25%. Кристаллы иодата лития являются одними из широко применяемых кристаллов для создания перестраиваемых в ближнем ИК-диапазоне параметрических генераторов света с большой апертурой пучка.

Другой вид оптических преобразователей частоты позволяет получать перестраиваемое излучение в ИК-диапазоне на основе использования эффекта вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР). Эффективность таких оптических преобразователей частоты может быть весьма высока. В качестве одного из многих нелинейных материалов для преобразования лазерного излучения на основе ВКР используется кристалл нитрата бария. В [2] сообщается, что первые эффекты ВКР в твердых телах и первые ВКР-лазе-

ры были реализованы на таких кристаллах, как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiIO}_3$ . Исследование показало, что создание лазерных ВКР-преобразователей частоты возможно лишь из материалов с высоким интегральным сечением комбинационного рассеяния и малым уширением перехода комбинационного рассеяния. Учитывая эти данные, кристаллы  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiIO}_3$  уступают по указанным параметрам кристаллу  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Для выращивания нитрата бария были применены принципы скоростного роста в открытом объеме и отдельно в форме по способу скоростного роста, разработанному в ИПФ РАН для кристаллов группы KDP. Рост кристаллов иодата лития получил развитие в плане увеличения размеров, улучшения спектральных характеристик, уменьшения рассеивания. При этом не было отмечено заметного снижения скорости роста. Способ скоростного роста в форме применен к росту кристалла  $\text{LiIO}_3$  [3].

### РОСТ КРИСТАЛЛОВ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Исходя из особенностей роста и растворимости кристаллов нитрата бария выбран способ выращивания методом понижения температуры. Режим понижения температуры выбирался так, чтобы обеспечить приблизительно постоянную скорость роста в течение всего времени выращивания кристалла с учетом изменения площади ростовой поверхности при росте в открытом объе-

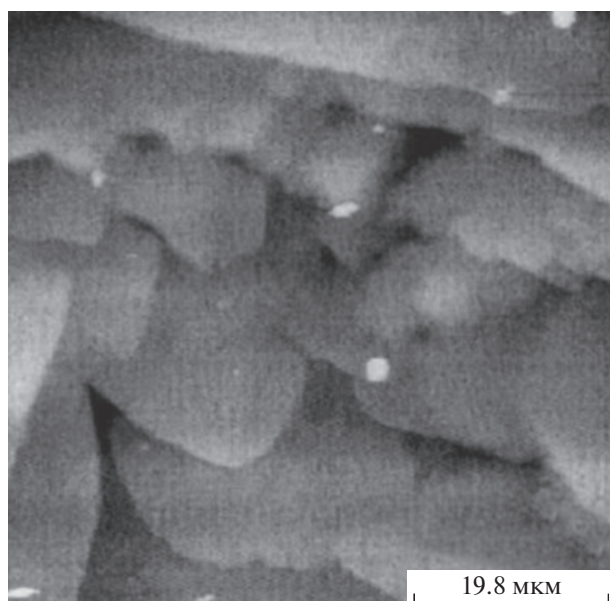


Рис. 1. Образование макроступеней на гранях  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\text{pH} = 7$ .

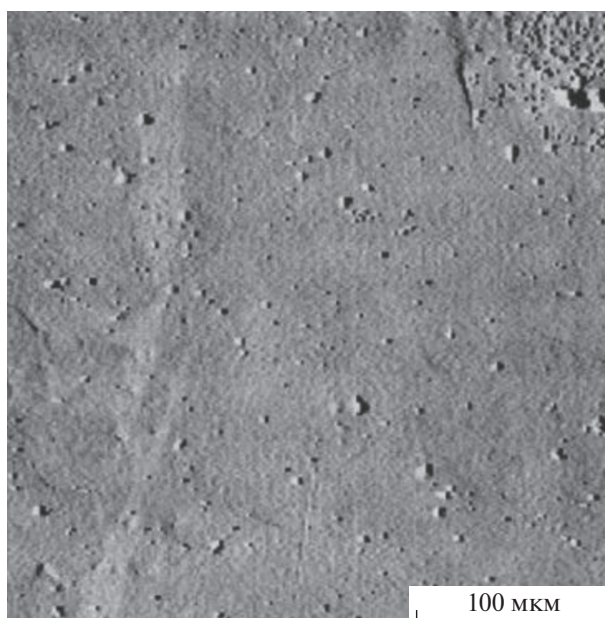


Рис. 2. Выходы дислокаций на грани  $\{111\}$ ,  $\text{pH} = 7$ .

ме. Скорость роста составляла 0.8–1.2 мм/сут в интервале температур 50–30°C. Таким методом были выращены кристаллы размером до  $12 \times 12 \times 100 \text{ мм}^3$ . Основными дефектами, наблюдаемыми в выращиваемых кристаллах и делающими их непригодными для применения, являются включения маточного раствора, механических частиц или паразитных кристаллов. В ИПФ РАН проводились эксперименты и по скоростному росту кристаллов нитрата бария. Использовались растворы с температурой насыщения  $\sim 45\text{--}50^\circ\text{C}$ . В ходе проведенных работ удалось повысить скорость роста до 4.8–7.2 мм/сут. Были получены образцы кристаллов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , качество которых приближалось к качеству кристаллов, выращенных традиционным методом.

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) получены данные о морфологии граней  $\{111\}$  и  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  кристаллов, выращенных при различной кислотности раствора. Кислотность изменялась путем добавления в водный раствор  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  азотной кислоты  $\text{HNO}_3$ .

Результаты исследований граней положительного и отрицательного тетраэдра кристаллов, выращенных при различных значениях кислотности раствора, представлены на рис. 1–5. При высоких значениях  $\text{pH}$  ( $\text{pH} = 7$ ) на гранях  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  наблюдается тенденция к образованию макроступеней высотой 15–25 нм (рис. 1). Грани тетраэдров  $\{111\}$  при высоких  $\text{pH}$  более гладкие, видны выходы дислокаций в виде холмиков (рис. 2).

При пониженных  $\text{pH}$  ( $\text{pH} = 2$ ) как на  $\{111\}$ , так и на  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  больших макроступеней не наблюдается, поверхность граней гладкая. На дислокационных холмиках при низких значениях  $\text{pH}$  обнаружены полые каналы. На рис. 3 один из дислокационных холмиков грани  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  показан в более крупном масштабе. Его склоны сложены из ступеней высотой в несколько параметров решетки. Вершина холмика несколько разрушена (если растущий кристалл вынут из раствора, то дисло-

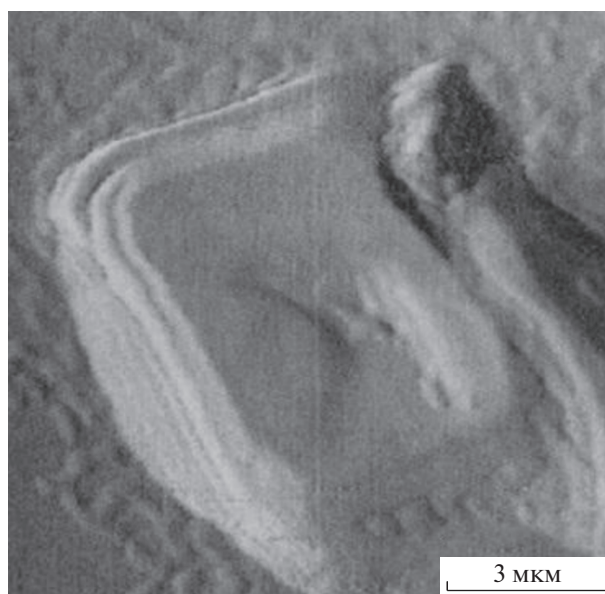


Рис. 3. Выход дислокации на грань  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\text{pH} = 2$ .

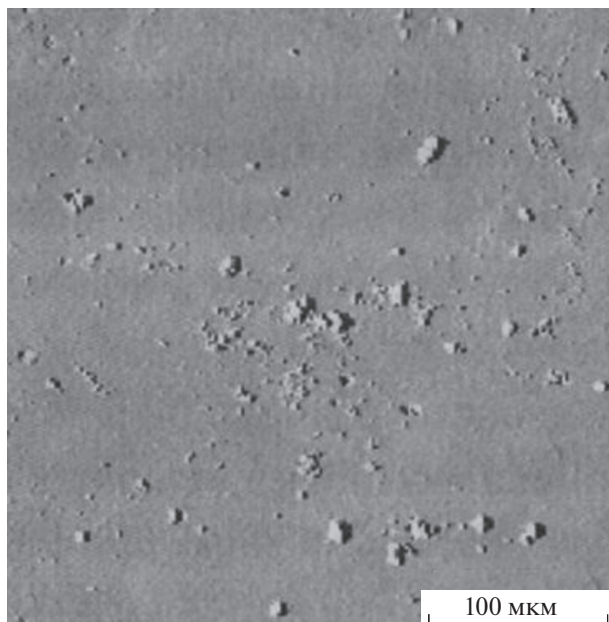


Рис. 4. Выход пучков дислокаций на грани  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ,  $\text{pH} = 1$ .

кационные холмики быстро разрушаются на воздухе), однако в его центре виден след от полого канала.

Топография граней  $\{111\}$  и  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  образцов, выращенных при  $\text{pH} = 1$ , показана на рис. 4, 5.

На снимке грани  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  (рис. 4) видны выходы пучков дислокаций (скопления мелких дислокационных холмиков), дислокационные холмики высотой 30–590 нм (преимущественно 200–300 нм), значение диаметра в основании 1–4 мкм. На грани положительного тетраэдра  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  иногда наблюдается образование трещин (рис. 5) глубиной 95–315 нм. По серии АСМ-снимков при  $\text{pH} = 1$  оценена поверхностная плотность дислокаций. Установлено, что плотность дислокационных холмиков на гранях  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  ( $29 \times 10^3$  шт/мм<sup>2</sup>) в 2 раза выше, чем на гранях  $\{111\}$  ( $14.1 \times 10^3$  шт/мм<sup>2</sup>).

С помощью АСМ установлено, что при высоких значениях  $\text{pH}$  раствора ( $\text{pH} = 7$ ) на гранях отрицательного тетраэдра кристаллов  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  образуются макроступени высотой до 25 нм. Одновременно замечено, что при этих же значениях  $\text{pH}$  грани тетраэдров  $\{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$  вырастают непрозрачными и имеют сильную шероховатость. Таким образом, одной из причин, объясняющих низкое качество монокристаллов, полученных при высоких значениях  $\text{pH}$ , можно считать наличие на поверхности растущих граней макроступеней, что приводит к образованию включений раствора и напряжениям в объеме кристаллов. Экспериментально установлено, что более качественные мо-

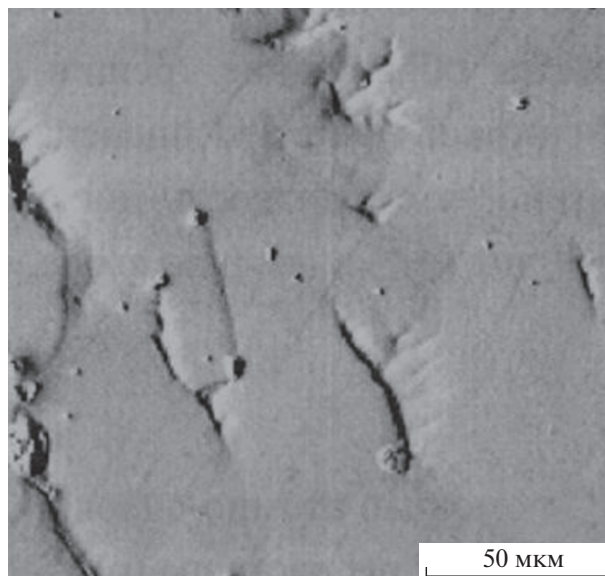


Рис. 5. Выход пучков дислокаций на грани  $\{111\}$ ,  $\text{pH} = 1$ .

нокристаллы вырастают из кислых растворов при  $\text{pH} \sim 2$ . Согласно данным АСМ при таких условиях на растущих гранях положительного и отрицательного тетраэдров присутствует множество центров роста в виде дислокационных холмиков, конкурирующих между собой.

### РОСТ КРИСТАЛЛОВ $\text{LiIO}_3$

Для создания надежно работающих параметрических генераторов лазерного излучения и расширения диапазона их перестройки необходимо улучшать оптические характеристики нелинейных кристаллов. К кристаллам, используемым в разных устройствах перестраиваемой частоты лазерного излучения, предъявляются требования к различным параметрам: спектр пропускания, лучевая стойкость, рассеивающие включения, габариты элемента. Относительно  $\text{LiIO}_3$  особенно критична методика выращивания кристаллов для элементов большой апертуры. Становятся связанными факторы гидродинамики, наличия мощных центров роста и образование макроступеней.

Фильтрация и поддержание чистоты больших объемов связаны с большими техническими проблемами. Кристаллы  $\text{LiIO}_3$  размером  $\sim 120 \times 120 \times 200$  мм<sup>3</sup> выращивали в растворе объемом 35 л с разной технической реализацией гидродинамики и системой долива раствора. При выращивании крупных кристаллов  $\text{LiIO}_3$  регенерация затравок  $z$ -среза часто приводит к многовершинности. Это ведет к незапланированному завершению поставок. Тратить вершину кристалла на затравку не

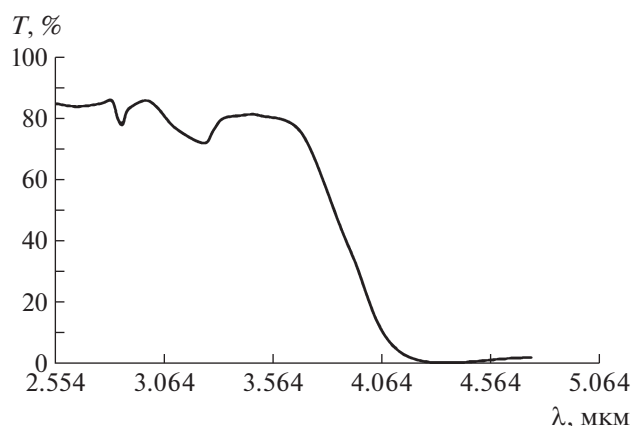


Рис. 6. Спектр пропускания нелинейного оптического элемента, полученного из кристалла  $\text{LiIO}_3$ .

выгодно из-за потери лучшего в кристалле материала. Поэтому был разработан метод выращивания затравочных пирамид по упрощенной схеме и в меньшем объеме раствора.

Для кристаллов малого размера (сечением  $\sim 40 \times 40 \text{ мм}^2$ ) скорость роста достигла 4 мм/сут при сохранении высокой однородности. По наличию рассеивающих центров получен кристаллический материал, который по качеству выше эталонного стекла.

Выявлено существенное влияние добавления кислоты  $\text{HIO}_3$  в рабочий раствор на оптическое качество кристаллов. С увеличением концентрации кислоты  $\text{HIO}_3$  в растворе происходит ухудшение спектра пропускания в ИК-диапазоне. Спектр пропускания в ИК-диапазоне заметно улучшается при использовании кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  вместо  $\text{HIO}_3$  [4]. Количество кислоты для получения значений  $\text{pH} \sim 2$  требуется значительно меньше, возможно, из-за большей степени диссоциации.

Высокая прозрачность во всей рабочей области спектра наряду с высокой оптической стойкостью является основным требованием к элементам нелинейной оптики. Для кристаллов  $\text{LiIO}_3$  при их применении в параметрических генераторах света особое значение имеет повышение их прозрачности в ИК-диапазоне  $\lambda = 2.5\text{--}4.5 \text{ мкм}$ . Исследования показали, что иодат лития имеет поглощение при  $\lambda = 3.4 \text{ мкм}$ , связанное с

вхождением кислоты  $\text{HIO}_3$  в кристалл, и поглощение при  $\lambda = 2.9 \text{ мкм}$ , вызванное вхождением  $\text{H}_2\text{O}$  в основном в виде маточного раствора. Величина поглощения на этих длинах волн также зависит от технологии выращивания кристаллов (скорость роста, условия гидродинамики, качество затравки и др.). Это дает возможность с помощью подбора оптимальных условий найти режим роста, при котором кристаллы будут обладать минимальным поглощением в этом диапазоне.

Показана возможность изготовления оптических элементов размером  $\sim 100 \times 100 \times 100 \text{ мм}^3$ . При этом технически гидродинамика была организована с запасом надежности для сохранения устойчивого роста на случаи отказа отдельных механических частей, что особо важно при длительности цикла выращивания кристалла более года.

На рис. 6 изображен спектр пропускания элемента  $\text{LiIO}_3$  размером  $\sim 100 \times 100 \times 100 \text{ мм}^3$ , изготовленного из кристалла, выращенного из раствора на основе  $\text{D}_2\text{O}$  с  $\text{pH} \sim 2$  со скоростью роста  $\sim 0.7 \text{ мм/сут}$ . Хорошо различимы характерные пики поглощения остаточной  $\text{H}_2\text{O}$  на  $\lambda = 2.9 \text{ мкм}$  и пик поглощения  $\text{D}_2\text{O}$  на  $\lambda = 3.3 \text{ мкм}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение разработанных методов позволяет выращивать кристаллы  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{LiIO}_3$  больших размеров с достаточно высокой скоростью роста и необходимыми оптическими параметрами. Возможно дальнейшее развитие методик выращивания в зависимости от требований к оптическим материалам.

Авторы выражают благодарность Д.А. Воронцову и И.В. Бужан за помощь в получении данных методом АСМ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкаликов А.В., Самарцев В.В. // Уч. зап. Казан. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2010. Т. 152. № 2. С. 186.
2. Басиев Т.Т. // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 10. С. 1149.
3. Рубаха В.И., Пучков А.В. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 5. С. 841.
4. Рубаха В.И. А.с. № 1309621 от 22.01.1985 г. "Способ выращивания кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$ ".