

АНИЗОТРОПИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ В МОНОКЛИННОМ КРИСТАЛЛЕ КАЛИЙ-ИТТРИЕВОГО ВОЛЬФРАМАТА $KY(WO_4)_2$

П.А. Лойко¹, К.В. Юмашев¹, Н.В. Кулешов¹, Г.Е. Рачковская², А.А. Павлюк³

¹ Научно-исследовательский центр оптических материалов и технологий Белорусского национального технического университета, 220013 Беларусь, Минск, пр. Независимости 65, корп. 17, тел. +375(17)2939188, факс +375(17)2926286, e-mail kinetic@tut.by

² Белорусский государственный технологический университет, факультет химической технологии и техники, кафедра технологии стекла и керамики, 220006 Беларусь, Минск, ул. Свердлова 13а

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, 630090 Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 3

Моноклинные кристаллы калий-иттриевого вольфрамата $KY(WO_4)_2$ (KYW), активированные трехвалентными ионами редкоземельных элементов (Yb , Tm , Ho и др.), широко используются в качестве активных сред для компактных эффективных лазеров, излучающих в ближнем ИК-диапазоне спектра (в том числе генерирующих импульсы сверхкороткой длительности) в конфигурациях объемного элемента, планарных и канальных волноводов [1-3]. Преимуществами данных сред являются широкие и интенсивные полосы поглощения и вынужденного излучения; наличие ВКР-активных фононных мод; возможность активации примесными ионами вплоть до 100 at.% без заметного искажения структуры кристалла и концентрационного тушения люминесценции; а также относительно высокое значение коэффициента теплопроводности (3 Вт/мК) [1]. Кристаллы KYW обладают значительной анизотропией физических свойств, которая обусловлена его низко-симметричной структурой [1,3,4]. Детальная информация о коэффициентах термического расширения является ключевой для конструирования и оптимизации лазерных систем, так как геометрия неоднородного термического расширения оптически накачиваемого лазерного элемента во многом определяет распределение наведенных напряжений и вероятность растрескивания элемента.

В данной работе экспериментально определены значения коэффициентов термического расширения для номинально чистого кристалла KYW в направлениях осей оптической индикатрисы N_p , N_m и N_g , а также кристаллографических осей a_1 , b_1 и c_1^* ($c_1^* \perp a_1$). На их основе определены диагональные элементы тензора термического расширения α'_{ii} ; а также ориентация главных осей тензора $\{X'_i\}$.

Температура плавления для соединения KYW (~ 1080 °С) выше, чем температура фазового перехода между орторомбической β -фазой и моноклинной α -фазой (~ 1010 °С). Поэтому кристаллы α - KYW нельзя вырастить при помощи метода Чохральского (из расплава). В данной работе кристаллы α - KYW высокого оптического качества без включений и дефектов были получены при помощи модифицированного метода Чохральского из раствора в расплаве в условиях низких градиентов температуры. В качестве растворителя использовался дивольфрамат калия $K_2W_2O_7$, затравочный кристалл был ориентирован вдоль оси b . Габитус кристаллической були определяется хорошо развитыми пинакоидальными гранями $\{100\}$ и $\{001\}$. Торцы кристалла сформированы гранью $\{010\}$, а его края образуют угол 94.4° .

Для описания кристаллической структуры KYW используется две пространственные группы: $C2/c$ и $I2/c$. Правило для перехода между данными двумя группами имеет вид $a_1 = a + c$, $b_1 = b$, $c_1 = -c$ (оси a , b , $c - C2/c$; a_1 , b_1 , $c_1 - I2/c$) - рисунок 1. Постоянные кристаллической

решетки для кристалла KYW $a = 10.625 \text{ \AA}$, $b = 10.339 \text{ \AA}$, $c = 7.549 \text{ \AA}$ и $\beta = 130.7(4)^\circ$ (пр. гр. C2/c) [5]; $a_1 = 8.073 \text{ \AA}$, $b_1 = 10.339 \text{ \AA}$, $c_1 = 7.549 \text{ \AA}$ и $\beta_1 = 94.3(7)^\circ$ (пр. гр. I2/c). Использование пр. гр. I2/c более предпочтительно для описания габитуса булы, полученной в наших экспериментах. В то же время, в [3-5] используется также пр. гр. C2/c, поэтому в данной работе расчеты будут проведены для обеих кристаллографических систем.

Оптические свойства двухосного кристалла KYW описываются при помощи эллипсоида оптической индикатрисы, главные оси которого N_p , N_m и N_g взаимно ортогональны и соответствуют значениям показателя преломления $n_p < n_m < n_g$. Ось N_p совпадает с направлением кристаллографической оси b (b_1), а две другие оси лежат в плоскости a - c : углы $\chi = c \wedge N_g = 18.5^\circ$, $\zeta = a \wedge N_m = 59.2^\circ$ (C2/c) [3] и $\chi_1 = \chi = c_1 \wedge N_g = 18.5^\circ$, $\zeta_1 = a_1 \wedge N_m = 14.1^\circ$ (I2/c) - рисунок 1.

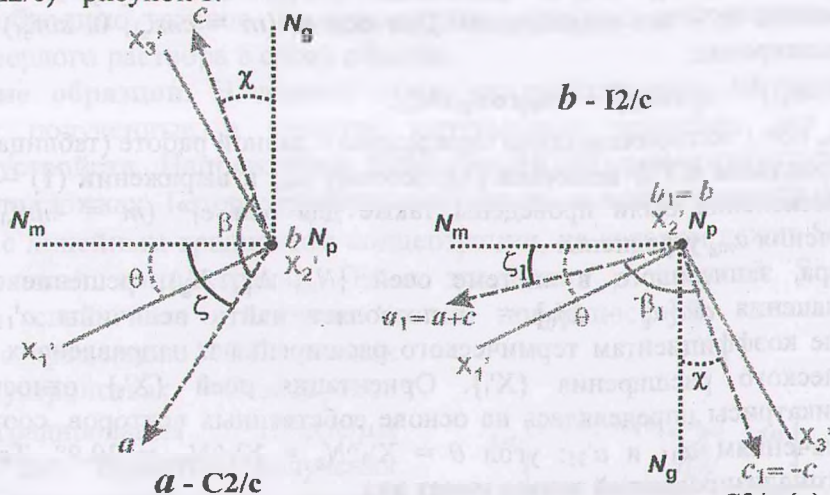


Рисунок 1 – Взаимная ориентация кристаллографических осей a , c – C2/c (a); a_1 , c_1 – I2/c (b); осей оптической индикатрисы N_m и N_g ; главных осей тензора термического расширения X_1' и X_3' в кристалле KYW, ось b (b_1) совпадает с N_p и X_2' и направлена к наблюдателю

Для определения компонент тензора термического расширения были приготовлены два кубических образца (со стороной 10 мм), ребра которых были ориентированы в направлениях осей оптической индикатрисы N_p , N_m , N_g и кристаллографических осей a_1 , b_1 , c_1^* ($c_1^* \perp a_1$). Измерения коэффициентов термического расширения α_T проводились параллельно каждому из ребер образца (для оси $N_p = b_1$ они были проведены дважды) при помощи горизонтального dilatометра с точностью $0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Скорость нагрева составляла $3^\circ\text{C}/\text{мин}$, диапазон температур $20 - 200^\circ\text{C}$. Удлинение образца регистрировалось каждые 10°C , значение α_T определялось как угловой коэффициент зависимости удлинения образца от температуры.

Таблица 1 – Значения коэффициентов термического расширения α_T , измеренные для кристалла KYW в направлениях осей оптической индикатрисы N_p , N_m , N_g и кристаллографических осей a_1 и c_1^* ; параметры тензора термического расширения; значения α_T , рассчитанные для направлений кристаллографических осей c_1 , c , a и c^*

$\alpha_T [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$					
$\alpha_D (\parallel N_D)$	2.0	α_{mg}	-6.1	$\alpha'_{11}:\alpha'_{22}:\alpha'_{33}$	3.6:1:10.5
$\alpha_m (\parallel N_m)$	10.3	$\alpha'_{11} (\parallel X_1')$	7.2	$\theta = X_3' \wedge N_g$	30.9°
$\alpha_g (\parallel N_g)$	15.9	$\alpha'_{22} (\parallel X_2')$	2.0	$\parallel c_1(c)$	20.3
$\parallel a_1$	8.4	$\alpha'_{33} (\parallel X_3')$	21.0	$\parallel a$	10.3
$\parallel c_1^*$	19.8	α_{vol}	30.2	$\parallel c^*$	17.9

Измеренные значения коэффициентов термического расширения в направлениях осей оптической индикатрисы N_p, N_m, N_g и кристаллографических осей a_1 и c_1^* приведены в таблице 1. Кристалл KYW обладает значительной анизотропией коэффициентов термического расширения: наименьшее значение соответствует оси N_p (b), для направлений, принадлежащих плоскости a - c , имеет место соотношение $\alpha(c_1^*) > \alpha_g > \alpha_m > \alpha(a_1)$. В системе осей оптической индикатрисы $\{N_m, N_p=X'_2, N_g\}$ тензор α_{ij} имеет пять ненулевых компонент: диагональные $\alpha_m, \alpha_p, \alpha_g$ и недиагональные $\alpha_{mg} = \alpha_{gm}$. Для определения компоненты α_{mg} достаточно провести измерения коэффициента термического расширения, по крайней мере, в одном направлении, принадлежащем плоскости a - c и не совпадающем с N_m и N_g [4]. В данной работе для повышения точности были выбраны два таких направления: a_1 и c_1^* . Коэффициент термического расширения для каждого из них $\alpha_m = m_i m_j \alpha_{ij}$, где $m = (m_m, m_p, m_g)$ – единичный вектор, m_i – его компоненты. Для оси a_1 ($m = \cos\zeta_1, 0, \sin\zeta_1$) коэффициент термического расширения:

$$\alpha(a_1) = \alpha_m[\cos\zeta_1]^2 + \alpha_g[\sin\zeta_1]^2 + 2\alpha_{mg}\cos\zeta_1\sin\zeta_1. \quad (1)$$

Величины $\alpha_g, \alpha_m, \alpha(a_1)$ экспериментально определены в данной работе (таблица 1), а угол ζ_1 – известная для кристалла KYW величина [3], поэтому α_{mg} в выражении (1) – единственная неизвестная. Вычисления были проведены также для оси c_1^* ($m = -\sin\zeta_1, 0, \cos\zeta_1$), и полученные значения α_{mg} усреднены.

Для тензора, записанного в системе осей $\{N_m, N_p, N_g\}$, решение уравнения на собственные значения $\det[\alpha_{ij} - \lambda\delta_{ij}] = 0$ позволяет найти величины $\alpha'_{11}, \alpha'_{22}$ и α'_{33} , соответствующие коэффициентам термического расширения в направлениях главных осей тензора термического расширения $\{X'_i\}$. Ориентация осей $\{X'_i\}$ относительно осей оптической индикатрисы определялась на основе собственных векторов, соответствующих собственным значениям α'_{11} и α'_{33} : угол $\theta = X'_3 \wedge N_g = X'_1 \wedge N_m = 30.9^\circ$. Таким образом, исходный и диагонализированный тензор имеет вид:

$$\alpha_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha_m & 0 & \alpha_{mg} \\ 0 & \alpha_p & 0 \\ \alpha_{gm} & 0 & \alpha_g \end{bmatrix} \rightarrow \alpha'_{ij} = \begin{bmatrix} \alpha'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_{33} \end{bmatrix}. \quad (2)$$

В качестве степени анизотропии коэффициентов термического расширения для моноклинных кристаллов может рассматриваться соотношение $\alpha'_{11}:\alpha'_{22}:\alpha'_{33} = 3.6:1:10.5$. Сумма величин α'_{ii} есть коэффициент объемного термического расширения α_{vol} (таблица 1) [4]. Коэффициент термического расширения α_T для произвольного направления, определяемого единичным вектором $m = (m_1, m_2, m_3)$, m_i – его компоненты в системе осей $\{X'_i\}$, определяется выражением $\alpha_m = m_i m_j \alpha'_{ij}$ [4]. На его основе были рассчитаны значения α_T для направлений осей a, c, c^* и c_1 (таблица 1). Таким образом, в данной работе экспериментально определены параметры тензора термического расширения для моноклинного кристалла калий-иттриевого вольфрамата KYW.

1. M. Pollnau, Y.E. Romanyuk, F. Gardillou, C.N. Borca, U. Griebner, S. Rivier, V. Petrov. IEEE J. Select. Topics Quantum Electron. **13**, 661 (2007).
2. A.A. Lagatsky, F.Fusari, S.V. Kurilchik, V.E. Kisel, A.S. Yasukevich, N.V. Kuleshov, A.A. Pavlyuk, C.T.A. Brown, W. Sibbett. Appl. Phys. B **97**, 321 (2009).
3. X. Mateos, R. Sole, Jna. Gavalda, M. Aguilo, J. Massons, F. Diaz, Opt. Mater. **28**, 423 (2006).
4. M.C. Pujol, X. Mateos, R. Solé, J. Massons, Jna. Gavalda, F. Díaz, M. Aguiló, "Mater. Sci. Forum, **378-381**, 710 (2001).
5. E. Gallucci, C. Goutaudier, G. Boulon, M.Th. Cohen-Adad, B.F. Mentzen, J. Cryst. Growth **209**, 895 (2000).