

Особенности выращивания и термооптические характеристики лазерных кристаллов $KYb_xY_{1-x}(WO_4)_2$

С. А. Гурецкий^{1*}, Д. В. Карпинский¹, Е. Л. Труханова¹, К. В. Юмашев², Е. Е. Трусова³ и Н. В. Кулешов²

¹ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», 220072, г. Минск, ул. П.Бровки 19, пом. 5, Беларусь

²Научно-исследовательский центр оптических материалов и технологий, 220013, г. Минск, ул. Я.Коласа 22, Беларусь

³Белорусский государственный технологический университет, 220006, г. Минск, ул. Свердлова 13а, Беларусь

* e-mail: crystal2@physics.by

Аннотация

Монокристаллы $KYb_xY_{1-x}(WO_4)_2$ высокого структурного качества были выращены модифицированным методом Чохральского. Рост кристаллов проводился с использованием динамического режима выращивания и подбором оптимальных температурных градиентов на фронте кристаллизации. Была проведена оценка термооптических коэффициентов, которые являются одними из важнейших параметров, определяющих термооптические искажения лазерной среды.

Ключевые слова: кристаллы двойного вольфрамата иттрия; модифицированный метод Чохральского; градиент концентрации, термооптические коэффициенты.

Введение

Кристаллы калий-иттриевых вольфрамов, легированные ионами иттербия $KYb_xY_{1-x}(WO_4)_2$ (КИВ), являются одними из наиболее перспективных лазерных материалов для генерации сверхкоротких лазерных импульсов с высокой средней мощностью [1]. Достоинством данных сред являются высокие поперечные сечения поглощения и вынужденного излучения [2] в сочетании с относительно широкими полосами усиления. Эти свойства кристаллов КИВ позволяют получать высокие к.п.д. генерации в различных режимах генерации. В настоящей работе исследованы термические коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) кристаллов $KYb_xY_{1-x}(WO_4)_2$ с концентрацией иттербия от 0 до 100 ат. %.

Для роста монокристаллов КИВ модифицированным методом Чохральского необходимо создание градиента концентрации, обеспечивающего диффузию растворённого вещества в направлении поверхности роста на внесённом в раствор-расплав затравочном кристалле [3]. Градиент концентрации создаётся с помощью температурного перепада между зоной перегретого раствора-расплава и зоной кристаллизации. Рост кристаллов проводился с использованием динамического режима выращивания и подбором необходимого температурного градиента на фронте кристаллизации. Эти факторы в полной мере обеспечивают необходимый процесс питания кристалла на различных стадиях роста [4].

Экспериментальная часть

Лабораторный макет установки для выращивания кристаллов модифицированным методом Чохральского был оснащен двухзонной шахтной печью-кристаллизатором с каркасным нагревателем. При помощи двухзонных нагревателей изменялся вертикальный

температурный градиент для повышения эффективности конвекционного перемешивания и предотвращения запаразичивания придонной области раствора-расплава. Температурный осевой градиент над поверхностью раствора-расплава формировался за счет изменения толщины и профиля верхней части кристаллизатора. Теплоотводом с поверхности расплава при этом можно управлять как изменением распределения температур на донном и боковом нагревателе, так и изменением толщины теплоизоляции в верхней части печи – кристаллизатора. Следует отметить, что оптимальный осевой температурный градиент в тигле, при котором отсутствует донное запаразичивание на протяжении синтеза относительно поверхности раствора-расплава, должен иметь следующий вид (таблица 1).

Таблица 1. Осевой температурный градиент в растворе-расплаве при выращивании монокристаллов КИВ

Дно	-20 мм	-10 мм	-5 мм	Поверх- ность	+5 мм	+10 мм
+7.5 – 8.3°	+4.6 – 5.3°	+3.7 – 4.2°	+3.2 – 3.6°	0	4.0 – 4.6°	-4.8 – 5.5°

Для исследования температурно-концентрационных параметров синтеза монокристаллов КИВ модифицированным методом Чохральского нами использовались растворы-расплавы на основе растворителя $K_2W_2O_7$. Использовались тигли диаметром 80–100 мм. Температурный диапазон выращивания находится в диапазоне 900–980 °С. Высота раствора-расплава изменялась в пределах 50–70 мм. Затравочный элемент в форме цилиндра диаметром 8 мм и длиной 8÷12 мм ориентируется вдоль оси [010] с точностью $\leq 5'$. Все компоненты раствора-расплава непосредственно перед взвешиванием отжигаются при температуре 200–250 °С в течение 1.0–1.5 часа. Предназначенный для кристаллизации раствор-расплав нагревался в тигле до температуры 1030–1040 °С со скоростью 100–200 град/час и проводилась его гомогенизация в течении 12 часов. Затем устанавливается кристаллодержатель с монокристаллической затравкой. Монокристаллическая затравка касалась поверхности раствора-расплава, где температура на 4–5 °С выше температуры насыщения, находящаяся в диапазоне температур 980 – 985 °С. На начальном этапе устанавливалась скорость вращения кристалла 100–120 об/мин с постепенным уменьшением до 25–40 об/мин к концу синтеза по мере увеличения размера растущего кристалла. Скорость снижения температуры до температуры насыщения составляет 25–30 °С/ч, затем до температуры начала роста ниже температуры насыщения на 0.8–1.2 °С. скорость снижения замедляется до 2–3 °С/ч. После достижения температуры начала роста скорость вытягивания кристалла устанавливается в пределах 0.5–0.8 мм/сутки. Одновременно обеспечивается снижение температуры раствора-расплава со скоростями от 0.05 град/час в начале синтеза до 0.4 град/час в конце. Процесс выращивания кристалла КИВ длился 20–25 суток. Затем проводилось охлаждение печи-кристаллизатора до комнатной температуры со скоростью 25–30 °С/ч.

Результаты и обсуждение

Обычно концентрация иттербия в лазерных кристаллах КИВ относительно невелика (~3-5 ат.%). Однако было показано [5], что увеличение концентрации до 10 ат.% приводит к расширению диапазона перестройки длины волны для непрерывных лазеров, а также к

сокращению длительности импульса для фемтосекундных лазеров (в 1.3 раза). Другим важным применением кристаллов КИВ с высоким содержанием иттербия являются лазеры на тонком диске, в которых необходимо обеспечить эффективное поглощение излучения накачки при малой толщине лазерной среды (~100 мкм). Такие лазерные системы позволяют получать выходные мощности в десятки и сотни ватт и востребованы для обработки материалов. Ионные радиусы Y^{3+} и Yb^{3+} близки, что позволяет достигать 100 % легирования кристалла $KY(WO_4)_2$ ионами Yb , получая в конечном итоге кристалл $KYb(WO_4)_2$.

Информация о ТКЛР лазерных кристаллов имеет большое значение, в частности, для оценки термооптического коэффициента, который является одним из важнейших параметров, определяющих термооптические искажения лазерной среды. Однако свойства теплового расширения кристалла КИВ при различных уровнях легирования Yb в настоящее время остаются малоизученными. Значения средних ТКЛР для каждого направления в зависимости от содержания иттербия x при температуре 200 °С сведены в таблицу 2 (в единицах $10^{-6} K^{-1}$). Видно, что увеличение содержания иттербия (x) приводит к уменьшению значения $\bar{\alpha}_g$. Это уменьшение можно аппроксимировать линейной зависимостью $\bar{\alpha}_g = (16.4 - 1.17x)10^{-6} K^{-1}$ с достаточно высоким коэффициентом корреляции $R^2 = 0.86$. При этом разница между значениями $\bar{\alpha}_g$ для $x = 0$ и $x = 1,0$ составляет $\sim 1.2 \times 10^{-6} K^{-1}$, что в четыре раза превышает точность определения ТКЛР ($\sim 0.3 \times 10^{-6} K^{-1}$). Для среднего ТКЛР вдоль направления N_p легирование кристалла КИВ ионами Yb (увеличение x) не приводит к изменению значения $\bar{\alpha}_p$ (в пределах погрешности эксперимента). Линейная аппроксимация этой зависимости дает близкий к нулю коэффициент корреляции $R^2 = 0.0077$. Увеличение содержания иттербия x приводит к увеличению значения $\bar{\alpha}_m$, которое может быть описано линейной зависимостью $\bar{\alpha}_m = (12 - 0.75x)10^{-6} K^{-1}$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.63$. Относительно низкий коэффициент R^2 можно объяснить слабой зависимостью $\bar{\alpha}_m$ от x . Разница между значениями $\bar{\alpha}_m$ для $x = 0$ и $x = 1,0$ составляет $\sim 0.75 \times 10^{-6} K^{-1}$, что всего в 2,5 раза превышает погрешность измерения ТКЛР ($\sim 0.3 \times 10^{-6} K^{-1}$).

Таблица 1. Средний ТКЛР вдоль осей N_p , N_m и N_g для температуры $T = 200$ °С

	$x = 0$	$x = 0.05$	$x = 0.1$	$x = 0.2$	$x = 1.0$
$\bar{\alpha}_g$	16,4	16,6	16,0	16,3	15,2
$\bar{\alpha}_m$	12,1	12,3	11,9	11,8	12,8
$\bar{\alpha}_p$	3,5	3,6	3,2	3,2	3,5

Имеются литературные данные по средним ТКЛР для КИВ ($x = 0$) и $KYbW$ ($x = 1.0$), измеренные вдоль осей N_p , N_m и N_g dilatометрическим методом, а также рентгенофазовым анализом (параметры элементарной ячейки в зависимости от температуры измерялись для кристаллографических направлений a , $b = N_p$, c и $c^* [c^* \perp a]$, значения вдоль направлений N_g и N_m рассчитывались). Полученные ТКЛР находятся в диапазоне (15.9–15.99), (10.3–10.31), (1.9–2.0) ($10^{-6} K^{-1}$) для КИВ и (13.7–14.47), (10.83–11.4), (2.0–2.6) ($10^{-6} K^{-1}$) для $KYbW$ [6].

Заключение

Выращенные модифицированным методом Чохральского монокристаллы КИВ характеризуются высоким структурным совершенством. Кристаллы были получены в динамическом режиме с использованием раствора-расплава на основе растворителя $K_2W_2O_7$. Определены термические коэффициенты линейного расширения лазерных кристаллов для оценки термооптических коэффициентов.

Благодарность (финансирование): работа выполнена при поддержке БРФФИ (проект № Ф21МС-035).

Список использованных источников:

- [1] M.A. Putyato [et al.] Laser Phys. Lett. 12 (2015) 75801-75805.
- [2] M.C. Pujol [et al.] Phys. Rev. B 65 (2002) 165121 1-11.
- [3] S.A. Guretskii [et al.] J. Cryst. Growth. 311 (2009) 1529-1532.
- [4] X.C. Багдасаров Высокотемпературная кристаллизация из расплава. ФИЗМАТЛИТ (2004) 159.
- [5] A.A. Kovalyov [et al.] Laser Phys. Lett. 12 (2015) 75801-75805.
- [6] P.A. Loiko [et al.] Appl. Phys. B 106 (2012) 663-668.