



УДК 546.185

© 2010

В. І. Іваненко, І. В. Затовський,  
член-кореспондент НАН України М. С. Слободяник, В. М. Баумер

## Дослідження впливу фторовмісних допантів на будову та морфологію кристалів КТР

*Досліджено процеси кристалізації у розчинах-розплавах систем  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-M^{3+}F_3$  ( $M^{3+} - Cr, Fe, Ga, In, Y, Sc, Bi$ ) та  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-K_3M^{3+}F_6$  ( $M^{3+} - Cr, Fe$ ). Встановлено умови та особливості допування фторидами тривалентних металів кристалів  $KTiOPO_4$  (КТР). Для КТР-аналогів складу  $K(Ti_{1-x}M^{III}_x)(O_{1-x}F_x)[PO_4]$  (де  $M^{III} - Cr, Fe, Ga, Bi$ ) виявлено та розраховано особливості морфології формування монокристалів. За даними рентгенографії порошків встановлено ізоструктурність КТР та отриманих сполук. Показано, що інкорпорування фторовмісних допантів у кристалічну матрицю супроводжується процесами одночасного заміщення позицій титану та кисню відповідно тривалентним металом та флюором.*

Серед промислово важливих нелінійно-оптичних матеріалів кристали КТР та його аналогів ( $RbTiOPO_4$ ,  $KTiOAsO_4$  тощо) знайшли широке застосування у лазерних пристроях середньої та високої потужності. На сьогодні пристрої з робочим тілом на основі КТР особливо стрімко впроваджуються в медицині, електрооптиці та лазерних пристроях з унікальними характеристиками, що забезпечується високою термічною та механічною стабільністю, а також прозорістю в широкому спектральному діапазоні кристалів зазначеного матеріалу, які є перетворювачами лазерного випромінювання (зокрема, Nd : YAG-лазера).

За останнє десятиріччя в ряді дослідницьких робіт було показано, що значний вплив на оптичні характеристики кристалів КТР має природа допантів, якими їх модифікують [1, 2]. Зазвичай такі кристали необхідних розмірів можуть бути вирощені з високотемпературних розчинів-розплавів [3]. Для цього використовують фосфатні, молібдатні, вольфраматні та інші розплави-розчинники, що містять споріднені з КТР іони [4].

Однак модифікування матриці КТР не завжди є вдалим, що пов'язано з рядом технічних ускладнень: стандартні умови кристалізації не дозволяють підтримувати необхідні концентрації допантів у розплавах, особливо при використанні прекурсорів з високою температурою плавлення. Зміна умов вирощування кристалів (значне підвищення температури)

часто призводить до формування центросиметричних модифікацій КТР, які не придатні для застосування [5, 6]. У попередніх роботах нами було запропоновано новий підхід допування кристалів КТР, що полягає у пом'якшенні умов вирощування кристалів завдяки використанню фторидних допантів замість оксидних [7]. У такий спосіб було отримано кристали  $\text{KTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{OPO}_4$  та  $\text{KTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{OPO}_4$ . При цьому входження фторид-іонів у матрицю не спостерігалось. Інша ситуація можлива при допуванні матриці КТР тривалентними металами при використанні їх фторидів, а саме: легування тривалентним металом по різних кристалографічних позиціях, як це реалізується у випадку застосування оксидів [8–10], або комбіноване заміщення позицій титану (IV) та кисню на відповідну пару  $\text{M}^{3+} + \text{F}^-$  [11, 12].

У представлений роботі досліджено процеси кристалізації у розплавах систем  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{3+}\text{F}_3$  ( $\text{M}^{3+} - \text{Cr, Fe, Ga, In, Y, Sc, Bi}$ ) та  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{K}_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{3+} - \text{Cr, Fe}$ ) та виявлено можливості контрольованого заміщення в матриці КТР за принципом  $\text{TiO} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}\text{F}$ .

Кристали загального складу  $\text{K}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x)(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)[\text{PO}_4]$  ( $\text{M}^{\text{III}} - \text{Cr, Fe, Ga, In, Y, Sc, Bi}$ ) отримували методом розчин-розплавної кристалізації. Для проведення експериментів використовували вихідні реагенти кваліфікації “ч. д. а.” та “о. с. ч.”.  $\text{KPO}_3$  та  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  отримано шляхом термічної обробки  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  та  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  відповідно при  $700^\circ\text{C}$ . В усіх випадках для вирощування кристалів на першому етапі готували скло загального складу  $1,3\text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,59\text{TiO}_2$ , виходячи з суміші порошоків  $\text{KPO}_3$  (61,6% (моль)),  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  (13,7% (моль)) та  $\text{TiO}_2$  (24,7% (моль)). Шихти поміщали у платиновий тигель та нагрівали до  $1100^\circ\text{C}$ . Гомогенність розплаву досягалася за 10 год в ізотермічних умовах. У подальшому температуру швидко знижували до  $940^\circ\text{C}$  та вносили при перемішуванні дрібнодисперсні фториди  $\text{M}^{3+}\text{F}_3$  ( $\text{M}^{3+} - \text{Cr, Fe, Ga, In, Y, Bi}$ ) або  $\text{K}_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{3+} - \text{Cr, Fe}$ ). Мольне співвідношення  $\text{M}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  у вихідних розплавах задавали в межах від 0,005 до 0,5. Розплав витримували при зазначеній температурі протягом 40 хв та кристалізували зі швидкістю 30 град/год до  $720-650^\circ\text{C}$ . Розплав декантували з отриманих кристалів, які відмивали від залишків плаву гарячою дистильованою водою.

Попередньо склад продуктів кристалізації встановлювали методом рентгенофлуоресцентного аналізу (енергетично-дисперсійний спектрометр “Elvax Light”). Вміст калію та тривалентного металу в зразках визначено методом атомно-адсорбційної спектроскопії з використанням індуктивно зв'язаної плазми AES-ICP (спектрометр Spectroflame Modula ICP “Spectro”). Для визначення фтору у синтезованих зразках наважки останніх розчиняли у концентрованої нітратній кислоті, додавали  $\text{SiO}_2$  та відганяли  $\text{SiF}_4$  у розчин лугу. Далі додавали надлишок хлориду алюмінію ( $\text{Al}^{3+} + 6\text{F}^- \rightarrow \text{AlF}_6^{3-}$ ) та титрували розчином моринату (2,4,5,7-тетрагідроксифлавонол (I)). Точку еквівалентності фіксували фотометрично за появою зеленої флуоресценції комплексу  $\text{Al}(\text{C}_{15}\text{H}_9\text{O}_7)_3$ .

Ідентифікацію кристалічних фаз та розрахунок параметрів елементарних комірок проводили за даними порошкової рентгенографії (дифрактометр Simadzy XRD 6000,  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -випромінювання з  $\lambda = 1,54187$ , графітовий протимонохроматор). Морфологію кристалів розраховано за допомогою пакета програм Shape (SHAPE V 7.2.1).

При кристалізації у системах  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{3+}\text{F}_3$  та  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{K}_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{\text{III}} - \text{Cr, Fe, Ga, Bi}$ ) було отримано кристали КТР, які одночасно містять іони  $\text{M}^{3+}$  та  $\text{F}^-$ . Склад кристалів, який у загальному випадку описує формула  $\text{K}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x)(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)[\text{PO}_4]$ , залежав як від вихідних співвідношень компонентів розплавів, так і від природи тривалентного металу.

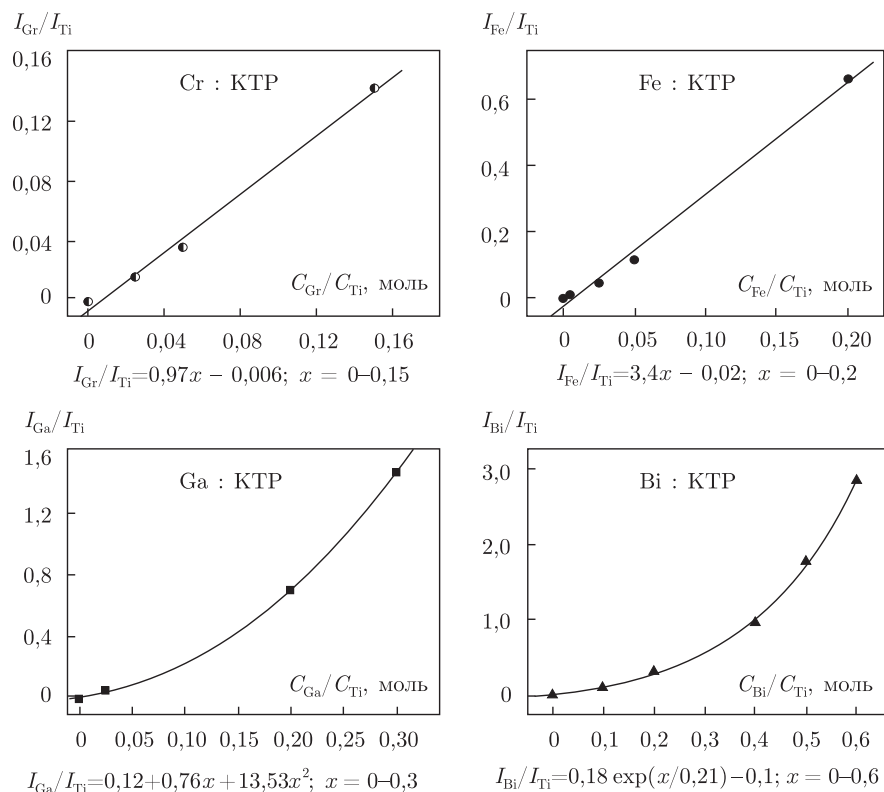


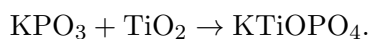
Рис. 1. Залежність співвідношення інтенсивностей аналітичних ліній M/Ti від концентрації вихідних компонентів у розплаві

Для систем з залізом та хромом зафіксовано утворення твердих розчинів, які знаходяться у межах складів  $\text{KTiOPO}_4\text{--KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$ . Згідно з даними рентгенофлуоресцентного аналізу отриманих кристалів (рис. 1), виявлено, що ступінь заміщення у матриці КТР за принципом  $\text{TiO} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}\text{F}$  пропорційно корелює з вихідним співвідношенням  $\text{MF}_3/\text{TiO}_2$ . При використанні як вихідний прекурсор комплексних фторидів  $\text{K}_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$  характер допущання не змінюється, як і кількісний вихід цільових продуктів кристалізації. В той самий час спостерігається зниження в'язкості розплавів та кінцевої температури їх застигання.

Для галіє- та бісмутовмісних систем характер допущання є іншим та в певних межах співвідношень вихідних компонентів описується законом експонентного росту (див. рис. 1). Однак допущання кристалів у даних випадках обмежується умовами їх отримання. При співвідношеннях  $\text{MF}_3/\text{TiO}_2 > 0,6$  в'язкість розплавів швидко зростає, що не дозволяє проводити кристалізацію у необхідному температурному інтервалі.

У розчинах-розплавах, які містили індій, ітрій, скандій або ітербій, вже при співвідношеннях  $\text{MF}_3/\text{TiO}_2 \geq 0,025$  монофазові зразки отримати не вдалося. Одночасно з кристалами КТР типу відбувається утворення подвійних ортофосфатів  $\text{K}_2\text{M}^{\text{III}}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  — Sc, Y, In, Yb), що належать до лангбейнітового типу. Останні сполуки також утворюються у відповідних розчинах-розплавах, які не містять фтору [13].

При кристалізації КТР з калійфосфатних розплавів утворення даної сполуки прийнято розглядати як взаємодію метафосфату калію з оксидом титану (IV):



Формування фторовмісних аналогів КТР передбачає взаємодію з дифосфатною компонентою:



Таким чином, у нашому випадку процес добування кристалів за принципом  $\text{TiO} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}\text{F}$  відбувається з одночасним залученням усіх фосфатних компонентів, що описується сумарними схемами:



Згідно з даними порошкової рентгенографії, встановлено ізоструктурність усіх отриманих кристалів складу  $\text{K}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)[\text{PO}_4]$ , які кристалізуються в орторомбічній сингонії нецентросиметричної просторової групи  $Pna2_1$ . Приклади розрахованих параметрів кристалічних ґраток синтезованих сполук наведено у табл. 1. Реалізація гетеровалентного заміщення  $\text{TiO} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}\text{F}$  при формуванні твердих розчинів ряду  $\text{KTiOPO}_4$ – $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  – Fe, Cr) є цілком передбачуваним та логічним як з точки зору близькості іонних радіусів замісників, так й існування ізоструктурних сполук  $\text{KCrFPO}_4$  [11] та  $\text{KFeFPO}_4$  [12]. Обмеженість добування галієм або бісмутом обумовлюється різким зростанням іонних радіусів тривалентних металів відносно титану (IV), а також різними вимогами у формуванні локального кисневого координаційного оточення. Аналізуючи будову  $\text{KM}^{\text{III}}\text{FPO}_4$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  – Fe, Cr) та КТР [14], слід зазначити, що основою їх аніонної кристалічної підґратки є зв'язані між собою через протилежні вершини за *цис-транс* принципом октаедри  $\text{TiO}_6$  (або  $\text{M}^{\text{III}}\text{FO}_5$ ), які поєднано різнонаправленими  $\text{PO}_4$ -тетраедрами. Оскільки процес заміщення  $\text{TiO} \rightarrow \text{M}^{\text{III}}\text{F}$  істотно не впливає на зміну параметрів орторомбічної елементарної комірки (див. табл. 1), то цілком логічно припустити, що у цих сполуках позиції титану частково заміщені тривалентним металом, а позиції кисню – на фторид-іони.

На рис. 2, а зображено мікрофотографії отриманих кристалів  $\text{K}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)[\text{PO}_4]$  для різних тривалентних металів. Вирощені кристали КТР, що містять допанти, характеризуються різноманітністю габітусів та різним забарвленням (червоний (Fe), зелений (Cr) та жовтий (Bi) кольори), а галієвмісні кристали є прозорими. В загальному випадку габітус кристалів подібний до чистого КТР (14 граней, по чотири типи кристаліграфічних площин  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{011\}$ ,  $\{201\}$ ) (див. рис. 2, б) [15]. Кристали, що містять бісмут, галій та хром, мають пропорційно розвинуті грані  $[200]$  та  $[201]$  та в цілому імітують ідеальний габітус КТР з тією різницею, що доповані кристали “стиснуті” вздовж осі  $Z$ . Інша ситуація реалізується для ферумвмісних кристалів, де грані  $[110]$

Таблиця 1. Параметри кристалічних ґраток фосфатів складу  $\text{K}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x)(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)[\text{PO}_4]$  ( $\text{M}^{\text{III}}$  – Cr, Fe, Ga, Bi;  $x$  – максимально досягнутий ступінь заміщення)

Хімічна формула	Максимальне значення $x$	Параметри комірки, нм		
		$a$	$b$	$c$
$\text{KTiOPO}_4$ (чистий)		1,2814	0,6403	1,0587
$\text{K}(\text{Ti}_{0,97}\text{Fe}_{0,03})(\text{O}_{0,97}\text{F}_{0,03})[\text{PO}_4]$	0,10	1,2816	0,6399	1,0559
$\text{K}(\text{Ti}_{0,51}\text{Cr}_{0,49})(\text{O}_{0,51}\text{F}_{0,49})[\text{PO}_4]$	0,49	1,2809	0,6351	1,0538
$\text{K}(\text{Ti}_{0,98}\text{Ga}_{0,02})(\text{O}_{0,98}\text{F}_{0,02})[\text{PO}_4]$	0,03	1,2815	0,6403	1,0622
$\text{K}(\text{Ti}_{0,979}\text{Bi}_{0,021})(\text{O}_{0,979}\text{F}_{0,021})[\text{PO}_4]$	0,05	1,2831	0,6402	1,0598

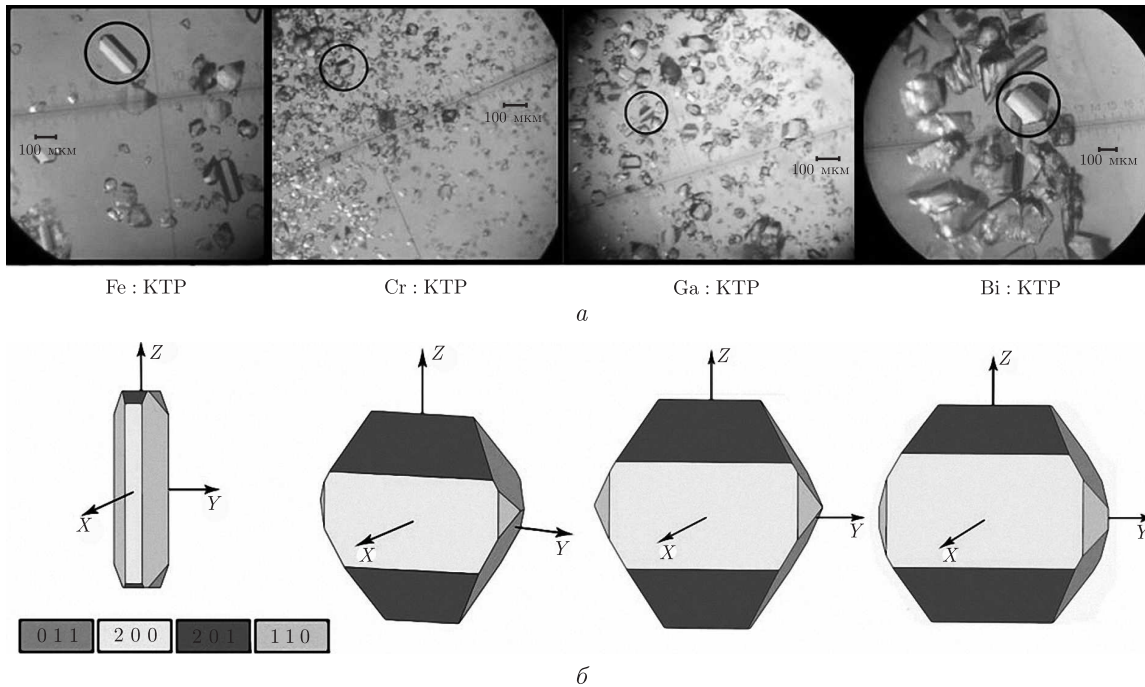


Рис. 2. Мікрофотографії кристалів  $K(Ti_{1-x}M^{III})(O_{1-x}F_x)PO_4$  (а); габітус відповідних кристалів (б)

і  $[200]$  сильно витягнуті вздовж осі  $Z$ , а дієдрична грань  $[011]$  має дуже незначну площу. В результаті такі кристали набувають голчастого габітусу.

Таким чином, на основі проведеного дослідження виявлено особливості та шляхи інкорпорування фторовмісних допантів у матрицю КТР за гетеровалентним принципом  $TiO \rightarrow M^{III}F$ . Відпрацьовані методики синтезу дозволяють направлено модифікувати матрицю відомого прототипу. Показано, що входження допантів до складу КТР сприяє зміні розміру кристалу, а також більш різноманітній огранці.

1. *Hu X. B., Liu H., Wang J. Y. et al.* Comparative study of  $KTiOPO_4$  crystals // *Opt. Mater.* – 2003. – **23**. – P. 369–372.
2. *Jacco J. C., Loiacono G. M., Jaso M. et al.* Flux growth and properties of  $KTiOPO_4$  // *J. Cryst. Growth.* – 1984. – **70**, No 1./2. – P. 484–488.
3. *Bordui P. F., Jacco J. C., Loiacono G. M. et al.* Growth of large single crystals of  $KTiOPO_4$  (KTP) from high-temperature solution using heat pipe based furnace system // *Ibid.* – 1987. – **84**, No 3. – P. 403–408.
4. *Ballman A. A., Brown H., Olson D. H., Rice C. E.* Growth of Potassium Titanyl phosphate (KTP) from molten tungstate melts // *Ibid.* – 1986. – **75**, No 2. – P. 390–394.
5. *Shaldin Y. V., Poprawski R.* Spontaneous birefringence and pyroelectricity in  $KTiOPO_4$  crystals // *Ferroelectrics.* – 1990. – **106**. – P. 399–404.
6. *Roth M., Angert N., Tseitlin M. et al.* On the optical quality of KTP crystals for nonlinear optical and electro-optic applications // *Opt. Mater.* – 2001. – **16**. – P. 131–136.
7. *Ivanenko V. I., Zatovsky I. V., Slobodyanik N. S. et al.* Crystal growth of zirconium-doped  $KTiOPO_4$  crystals in  $K_2O-P_2O_5-TiO_2-ZrF_4$  system // *Cryst. Res. Technol.* – 2008. – **43**, No 4. – P. 355–361.
8. *Bolt R. J.* Trivalent cation dopants in KTP: the case of  $Cr^{3+}$  // *J. Cryst. Growth.* – 1993. – **126**, No 2./3. – P. 175–178.
9. *Zaldo C., Martín M. J., Solé R. et al.* Optical spectroscopy of  $Ho^{3+}$  and  $Tm^{3+}$  ions in  $KTiOPO_4$  single crystals // *Opt. Mater.* – 1998. – **10**, No 1. – P. 29–37.
10. *Zaldo C., Aguiló M., Díaz F. et al.* Polarized optical absorption of  $Nd^{3+}$  in  $KTiOPO_4$  crystals // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1996. – **8**. – P. 10693–10701.

11. Слободяник Н. С., Нагорный П. Г., Корниенко З. И. и др. Кристаллическая структура фторфосфата  $\text{KCrPO}_4\text{F}$  // Журн. неорган. химии. – 1991. – **36**, вып. 6. – С. 1390–1392.
12. Слободяник Н. С., Корниенко З. И., Нагорный П. Г. Взаимодействие и растворимость оксидов железа (III) и хрома (III) в расплаве  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{KF}$  // Укр. хим. журн. – 1988. – **54**, вып. 11. – С. 1123–1126.
13. Norberg S. T. New phosphate langbeinites,  $\text{K}_2\text{MTi}(\text{PO}_4)_3$  ( $\text{M} = \text{Er}, \text{Yb}$  or  $\text{Y}$ ), and an alternative description of the langbeinite framework // Acta Crystallogr., Sect. B. – 2002. – **B58**. – P. 743–749.
14. Tordjman I., Masse R., Guitel J. C. Structure cristalline du monophosphate  $\text{KTiPO}_5$  // Z. Kristallogr. (A). – 1974. – **139**. – P. 103–115.
15. Bolt R. J., Bennema P. Observation of growth steps and growth hillocks on the  $\{100\}$ ,  $\{10\}$ ,  $\{011\}$  and  $\{101\}$  faces of flux grown  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) // J. Cryst Growth. – 1992. – **119**, No 3./4. – P. 329–338.

Київський національний університет

Надійшло до редакції 17.06.2009

ім. Тараса Шевченка

НТК “Інститут монокристалів” НАН України, Харків

**V. I. Ivanenko, I. V. Zatonvsky,**

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **N. S. Slobodyanik, V. N Baumer**

### **Investigation of fluoride dopant influence on the structure and morphology of KTP crystals**

*The process of phase formation in the flux systems  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{M}^{3+}\text{F}_3$  ( $\text{M}^{3+} - \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Y}, \text{Sc}, \text{Bi}$ ) and  $\text{K}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{K}_3\text{M}^{3+}\text{F}_6$  ( $\text{M}^{3+} - \text{Cr}, \text{Fe}$ ) is investigated. The conditions and peculiarities of the fluoride dopant incorporation into  $\text{KTiOPO}_4$  (KTP) are studied. The characteristic surface morphology of  $\text{K}(\text{Ti}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x)(\text{O}_{1-x}\text{F}_x)[\text{PO}_4]$  ( $\text{M}^{\text{III}} - \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Bi}$ ) crystals is detected and calculated. The X-ray powder diffraction data show that the grown crystals are isostructural to KTP. It is shown that the incorporation of the fluoride dopant into the KTP structure leads to a partial substitution of Ti and O positions by  $\text{M}^{\text{III}}$  and F atoms, respectively.*