

УДК 621.373.029.71/73

Р. Н. Баласанян, А. С. Оганесян, А. С. Тарумян

### Исследование растворов, приготовленных для выращивания кристаллов $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>

(Представлено академиком НАН Армении Р.А.Казаряном 30/IV 1998)

В работе (1) показано, что причиной уменьшения эффективности внутривибрационной генерации второй гармоники (ВРГВГ) непрерывного лазерного излучения на YAG Nd<sup>3+</sup> является уменьшение эффективного объема нелинейной среды, где выполняется условие синхронизма. Это обусловлено неравномерным нагревом кристалла из-за поглощения основного лазерного излучения маточным раствором, захваченным кристаллом в процессе роста. Как один из методов устранения уменьшения эффективности преобразования предложен поиск условий выращивания, исключающих вхождение маточного раствора в кристаллы (1).

Решение поставленной задачи требует выяснения причин, повышающих вхождение маточного раствора в растущий кристалл. С этой целью были исследованы растворы, приготовленные для выращивания качественных кристаллов. Проводились измерения спектров пропускания и плотности растворов в зависимости от изменения концентрации компонентов кислого раствора йодата лития. Проводились также измерения характеристик насыщенных растворов до и после роста кристаллов. Исследования показали, что кристаллы, полученные из растворов с минимальным изменением кислотности раствора (<0,2) в течение процесса выращивания, как правило, имели высокую эффективность преобразования во вторую гармонику непрерывного лазерного излучения с длиной волны 1,064 мкм. Результат очевиден, ибо одним из параметров, характеризующих условие выращивания кристаллов  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>, является рН раствора, а постоянство условий выращивания является необходимым для выращивания качественных кристаллов.

Результаты исследования фундаментального края поглощения кислых растворов также показали, что состав раствора в процессе выращивания кристаллов меняется, и это выражается в смещении УФ края поглощения растворов. Вели-

чина этого смещения в некоторых случаях достигает 20 нм. На рис.1 показано существование некоторой корреляции между УФ краем поглощения насыщенных кислых растворов йодата лития и изменением кислотности растворов к концу процесса выращивания кристаллов.

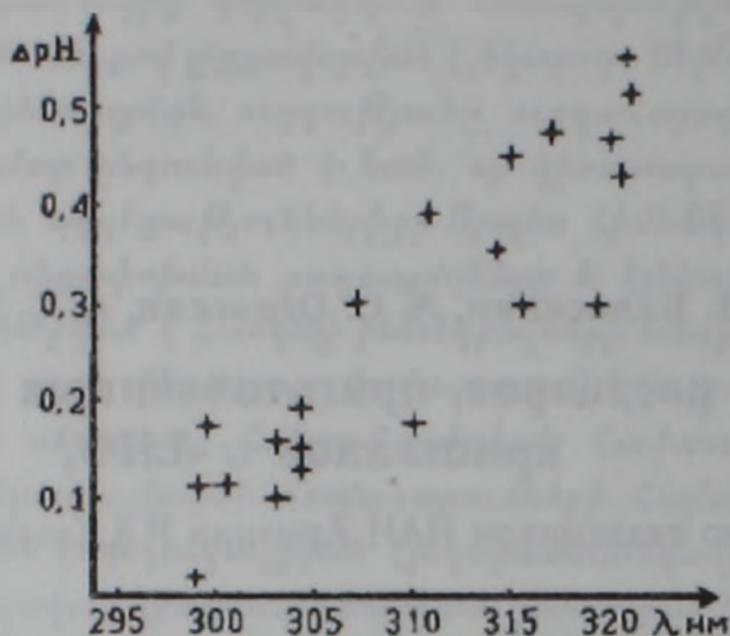


Рис.1. Зависимость изменения кислотности (рН) к концу роста кристаллов от УФ края пропускания растворов

Из рис.1 следует, что при выращивании кристаллов методом изотермического испарения растворителя наиболее стабильных условий роста можно достичь при использовании растворов с УФ краем поглощения меньше 305 нм. Кроме того, из приведенных фактов можно предположить, что причиной ухудшения качества кристаллов, возможно, является повышение концентрации в растворе йодноватой кислоты. Спектрограммы пропускания йодата лития, представленные на рис.2, свидетельствуют, что УФ край поглощения кислых растворов йодата лития в основном обусловлен наличием в растворе йодноватой кислоты ( $\text{HIO}_3$ ).

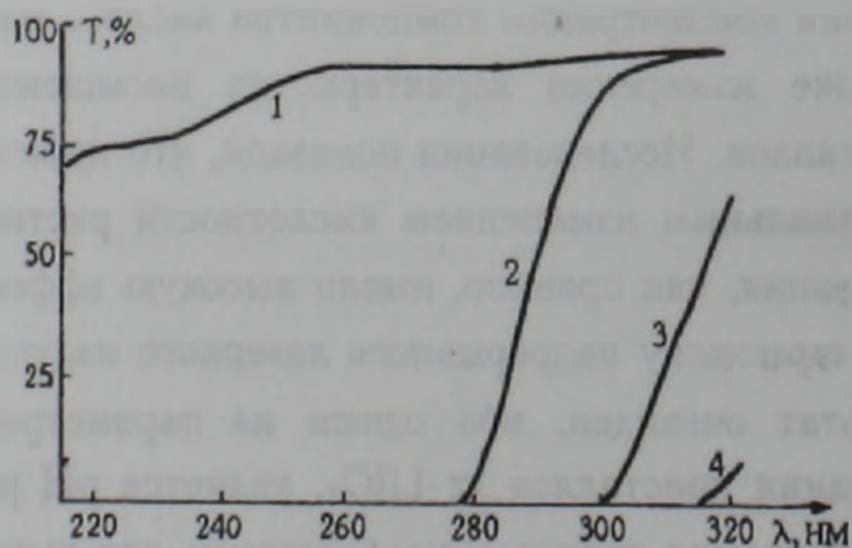


Рис.2. Спектрограмма растворов в УФ области спектра: 1 – вода, 2 – насыщенный нейтральный раствор йодата лития, 3 – насыщенный кислый раствор йодата лития, 4 – насыщенный раствор  $\text{HIO}_3$

Как следует из графиков, наиболее прозрачным из компонентов раствора является вода (1), а наихудшим – насыщенный раствор  $\text{HIO}_3$  (4), 10%-ный раствор которого смещает УФ край нейтрального насыщенного раствора  $\text{LiIO}_3$  (2) в длинноволновую область спектра (выше 300 нм) (3).

Для выяснения характера воздействия кислоты на УФ край поглощения растворов проводилось исследование спектра пропускания растворов в зависимости от концентрации  $\text{HIO}_3$ . С этой целью в насыщенный нейтральный раствор йодата лития порциями добавлялся сухой порошок перекристаллизованной кислоты, и после двухнедельного перемешивания раствора проводились измерения спектров УФ края поглощения растворов. Во всех банках, независимо от концентрации кислоты, присутствовал осадок выпавшей соли  $\text{LiIO}_3$ . Результаты этих измерений в виде зависимости УФ края поглощения от концентрации  $\text{HIO}_3$  представлены на рис.3. Как следует из графика, в областях концентрации кислоты  $\approx 4,3$  и  $\approx 10\%$  наблюдаются значительные изломы, меняющие характер указанной зависимости. В областях концентрации  $\text{HIO}_3$  0–4,3% и 4,3–10% зависимость линейна с различными углами наклона, а выше 10% наблюдается нелинейный ход этой зависимости.

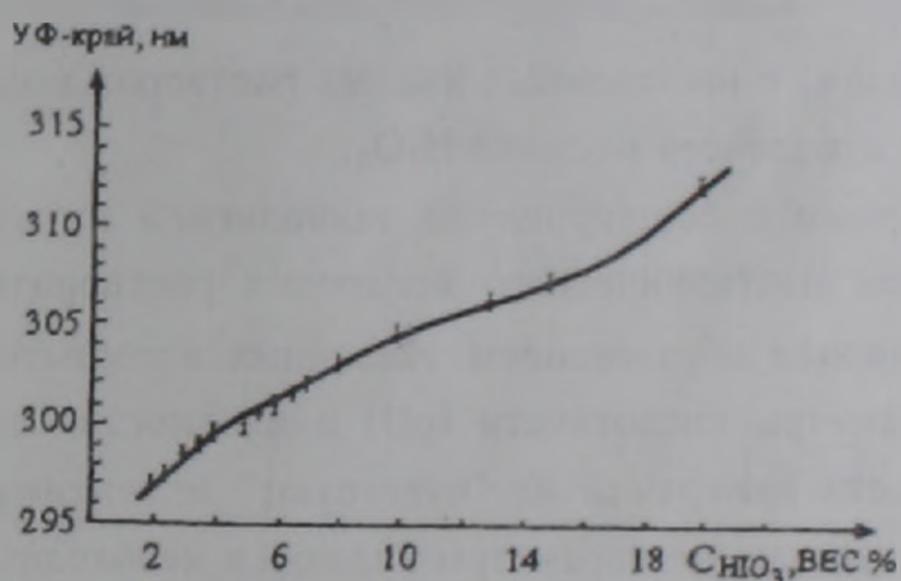


Рис.3. Зависимость УФ края поглощения насыщенного кислого раствора йодата лития от концентрации  $\text{HIO}_3$

Так как исследуемые водные растворы содержат соль  $\text{LiIO}_3$  и кислоту  $\text{HIO}_3$ , то очевидна необходимость выявления причин возникновения особенностей в спектре пропускания кислых растворов  $\text{LiIO}_3$  при достижении концентрации кислоты  $\approx 4,3$  и 10%. С этой целью проводились аналогичные измерения без соли  $\text{LiIO}_3$ . Исследовалась также плотность раствора кислоты в зависимости от концентрации. Результаты этих измерений приведены на рис.4. На графике видно повторение указанных особенностей, откуда следует, что причиной этого является кислота. Однако зависимость плотности от концентрации кислоты остается линейной в пределах точности измерений. Следовательно, несмотря на столь сложную зависимость УФ края поглощения от концентрации  $\text{HIO}_3$ , можно сделать вывод об отсутствии в растворе сложных хи-

мических превращений. По всей вероятности, приведенные экспериментальные факты (рис.3 и 4) можно объяснить образованием в растворах ассоциатов молекул кислоты в виде димеров  $(\text{HIO}_3)_2$  и тримеров  $(\text{HIO}_3)_3$ . Этот вывод тем более вероятен потому, что молекула  $\text{HIO}_3$  является полярной молекулой.

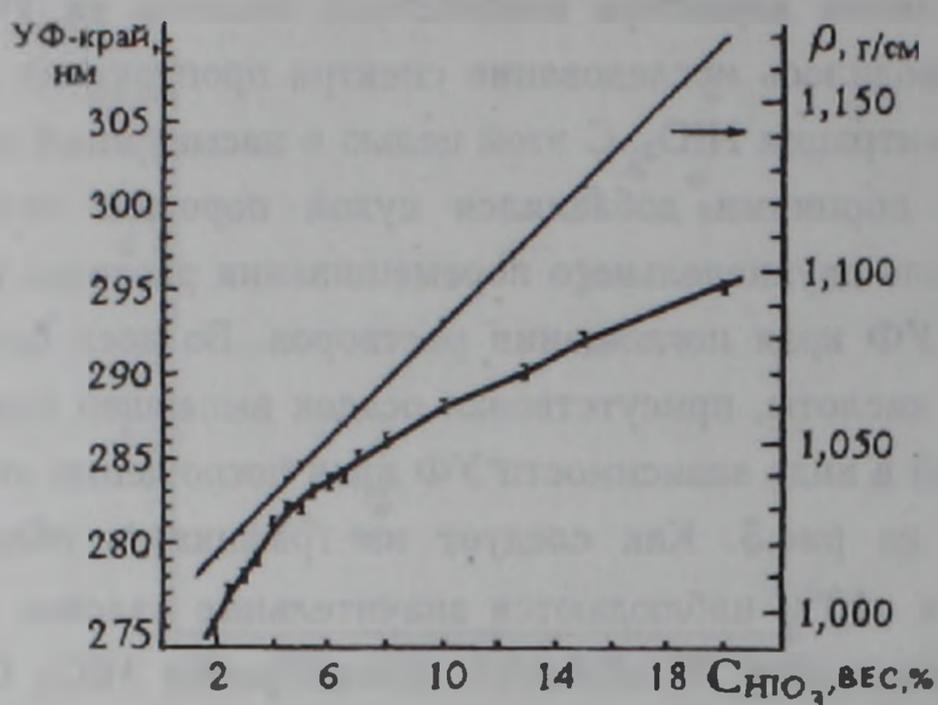


Рис.4. Зависимость плотности и УФ края поглощения водного раствора  $\text{HIO}_3$  от ее концентрации

Таким образом, в насыщенных кислых растворах йодата лития возможно существование комплексов молекул  $\text{HIO}_3$ .

В соответствии с общепринятой технологией выращивания кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  методом изотермического испарения растворителя какой-либо контроль за возможным образованием указанных ассоциатов молекул  $\text{HIO}_3$  отсутствует. Параметры кислотности (рН) и плотности, как видно из рис.4, в пределах точности измерений не "чувствуют" изменения состава растворов. Следовательно, указанные параметры являются необходимыми, но недостаточными для отождествления растворов. По этой причине растворы могут отличаться друг от друга концентрацией комплексных молекул, что в конечном итоге может привести к невоспроизводимости условий выращивания, следовательно, и к разбросу параметров выращенных кристаллов, приведенных в работе (1). Из представленных фактов следует, что, вероятно, образование комплексных молекул кислоты в растворе может привести к повышению вхождения раствора в кристалл, что, как доказано в работе (1), является причиной уменьшения эффективности внутрирезонаторного преобразования во вторую гармонику непрерывного лазерного излучения.

Следовательно, для роста качественных кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$  необходимо использование кислых растворов, максимально прозрачных в УФ области спектра. В этой связи представляется весьма перспективным выращивание кристаллов из нейтральных растворов (рис.1).

Таким образом, исходя из вышеизложенного можно сделать следующие заключения: в кислых насыщенных растворах йодата лития возможно образование ассоциатов молекул кислоты, которые по традиционной методике выращивания кристаллов не поддаются контролю. Для их обнаружения необходимы измерения УФ края поглощения растворов; наличие ассоциатов молекул  $\text{HIO}_3$  способствует вхождению маточного раствора в кристалл в процессе их выращивания; для эффективной ВРГВГ весьма перспективно использование кристаллов  $\alpha\text{-LiIO}_3$ , выращенных из нейтральных растворов.

Инженерный центр НАН Армении

**Ռ. Ն. ԲԱԼԱՍԱՆՅԱՆ, Ա. Ս. ՀՈՎՀԱՆՆԵՍՅԱՆ, Ա. Ս. ԹԱՌՈՒՄՅԱՆ**

**$\alpha\text{-LiIO}_3$  բյուրեղների աճեցման համար պատրաստված լուծույթների ուսումնասիրությունը**

Լիթիումի յոդատի բյուրեղների աճեցման համար օգտագործվող հազեցած թթվային լուծույթների ուսումնասիրությունը ցույց տվեց, որ թթվի խտությունից կախված հնարավոր է յոդաթթվի մոլեկուլների ասոցիատների առաջացումը դիմերների և տրիմերների տեսքով, որոնք էլ կարող են նպաստել որոշ քանակությամբ լուծույթի ներգրավմանը նրա աճեցման ընթացքում: Ասոցիատների առկայության պատճառով լուծույթների կլանման սպեկտրի ուտրամանուշակագույն եզրը շեղվում է դեպի ավելի երկար ալիքային տիրույթ: Դա ուղեկցվում է բյուրեղներում լազերային ճառագայթման երկրորդ հարմոնիկի փոխակերպման էֆեկտիվության անկումով: Այդ կապակցությամբ հիմնավորված է  $\alpha\text{-LiIO}_3$  բյուրեղների աճեցման համար չեզոք լուծույթների օգտագործումը:

**ЛИТЕРАТУРА – ՓՐԱԿԱՆՈՒԹՈՒՆ**

<sup>1</sup> P.Н.Баласанян, А.С.Оганесян, Изв.АН Армении, Физика, т.25, №6, с.337 (1990).