

助熔剂法生长 KTP 晶体的物理化学过程 (I)

刘向阳

蒋民华

(中国科学院福建物质结构研究所)

(山东大学晶体材料研究所)

摘要: 本文深入研究了 KTP 晶体在不同磷酸盐助熔剂中的溶解过程、溶解度和晶体生长亚稳区的变化情况。结合溶液成份分析,讨论了各种变化规律和不同磷酸盐助熔剂对 KTP 晶体生长习性的影响。

Investigation on physico-chemical processes of KTP crystal growth from phosphate fluxes (I)

Liu Xiangyang

(Fujian Institute of Matter Structure, Academia Sinica, Fuzhou)

Jiang Minhua

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan)

Abstract: Some careful researches have been made on the dissolution processes of KTP crystals in phosphate fluxes, and their variations in the solubility and substability regions for crystal growth. Compared with the results of phosphate composition analysis, the varying rules shown in various processes, and the dependence of various factors on each other have been further studied. Different phosphate fluxes and their composition effects on KTP crystal growth habit have also been discussed.

一、引言

以磷酸盐助熔剂法生长 KTP 晶体,是目前获得优质 KTP 晶体的主要方法^[1~3],但是现有的报道极少涉及 KTP 晶体生长的物理化学过程。

本文采用高温热台显微装置和光学法,对不同磷酸盐中 KTP 晶体生长的物理化学过程进行详尽的研究,并结合成份分析结果进行讨论,以期晶体生长的实践提供理论

依据。

二、实验方法

实验所用的 KTP 及多磷酸盐助熔剂,均由 TiO_2 (光谱纯)、 KH_2PO_4 (分析纯) 和 K_2HPO_4 (分析纯) 通过高温熔融合成。磷酸盐助熔剂 K_5 、 K_6 和 K_8 分别由 $K_2HPO_4/KH_2PO_4 = 2:1, 1:1, 1:2$ (摩尔比) 的混合磷酸盐通过高温脱水反应后制成。

收稿日期:1987年2月25日。

为了测定 KTP 在助熔剂中的溶解度及自发成核过饱和度, 必须准确测定溶液的饱和温度。为此, 我们建立了一套高温热台实验装置, 利用扩散层的光学效应, 测定溶液饱和温度 T_s [43]。同时, 借助晶体双折射产生的色偏振现象, 测定溶液自发成核温度 T_N [44]。通过 T_s 、 T_N 的测定, 就能得到晶体溶解度和自发成核过饱和度数据。

用这套装置, 结合二次曝光及显微测距技术, 对晶面法向生长速度也进行了测定 [5]。

对溶液磷酸盐成份的定量测定, 是用纸。色谱分离法和 751 型分光光度计来进行的 [6]。

三、结果与讨论

3.1. 原料的差热分析及溶液的成份变化

KTP 晶体的助熔剂法生长, 是采用 TiO_2 与 KH_2PO_4 和 K_2HPO_4 按一定的比例高温熔融后进行生长。对于生长原料进行差热分析, 结果表明不同配比得到的热分析结果是类似的。图 1 给出了按 $KH_2PO_4 : K_2HPO_4 \cdot 3H_2O : TiO_2 = 1:1:\frac{1}{2}$ 配比的原料差热分析结果。其中各吸热峰分别表示 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 脱水过程 (1 峰); 两种磷酸盐缩合成多磷酸盐的反应 (2, 3 峰); 吸热峰 4 则表示 TiO_2 溶解过程的热效应。

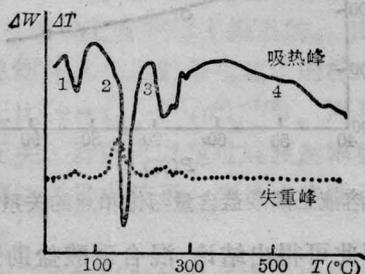
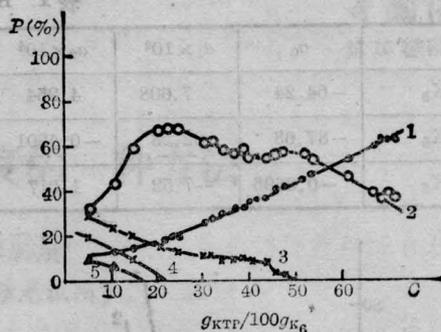
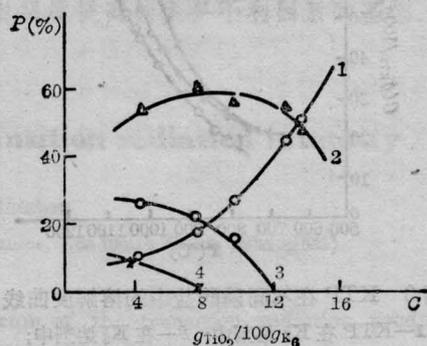


图 1 TiO_2 溶解于磷酸盐之差热及热失重曲线

对于不同溶剂、不同溶解度的溶液进行的成份分析表明, 随着 KTP 晶体 (或 TiO_2)



(a) KTP 溶解于 K_6 熔剂



(b) TiO_2 溶解于 K_6 熔剂

图 2 KTP 及 TiO_2 溶解于 K_6 熔剂过程中的成份变化

的溶解, 磷酸盐溶液的成份将发生变化。图 2(a)、(b) 给出了 K_6 熔剂中的这种变化, 它说明了 KTP 与 TiO_2 的溶解是一个化学反应过程。磷酸盐成份分析结果还表明, 在同一条条件下, 多磷酸盐在熔液中的含量总是 $K_s > K_6 > K_5$, 正磷酸盐含量正好与该次序相反。

3.2 磷酸盐助熔剂中 KTP 晶体的溶解度

我们分别以 K_5 、 K_6 和 K_8 为助熔剂, 测定 KTP 在其中的溶解度, 结果如图 3 所示。

用计算机拟合实验数据, 得出溶解度曲线方程为

$$c(g_{KTP}/100g_s) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 + a_5T^5 + a_6T^6 \quad (1)$$

由熔剂决定的方程系数示于表 1。

图 4 表示 KTP 溶解度变化率 (dc/dT)

表 1 KTP 溶解度方程系数

助熔剂	a_0	$a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^4$	$a_3 \times 10^7$	$a_4 \times 10^{10}$	$a_5 \times 10^{13}$	$a_6 \times 10^{16}$	曲线标准差 S
K ₅	-64.24	7.608	4.254	-8.915	9.10	-8.68	4.80	2.90
K ₆	-87.63	22.28	-0.4201	-0.7372	0.497	2.38	2.20	1.20
K ₈	-0.8696	-7.52	1.017	1.333	-1.330	-0.728	0.888	1.20

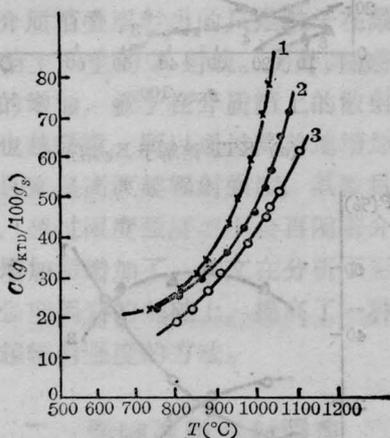


图 3 KTP 在不同磷酸盐中的溶解度曲线

1—KTP 在 K₅ 溶剂中; 2—K₆ 溶剂中;
3—K₈ 溶剂中

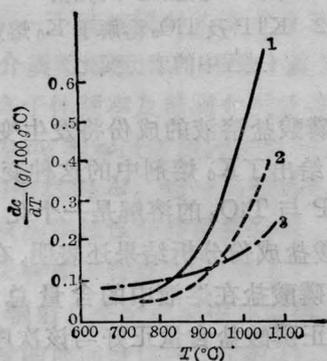


图 4 不同磷酸盐中 KTP 溶解度温度系数变化

1—K₅ 溶剂; 2—K₆ 溶剂; 3—K₈ 溶剂

与温度关系。

从图 3、4 可见, 一定范围内 KTP 在 K₅ 助熔剂中的溶解度不但最大, 而且随温度的增高迅速增加; K₆ 助熔剂的变化情况次之; K₈ 助熔剂溶解度较小且变化较缓慢。

为了研究熔液中磷酸盐成份对 KTP 溶解度的影响, 我们选择多种不同成分的混合磷酸盐作熔剂, 固定 $T_s = 960^\circ\text{C}$, 测定不同磷

酸盐成份含量的变化对 KTP 溶解度的影响。结果发现, 随着正磷酸盐在混合磷酸盐中含量 ($P_1\%$) 的增长, KTP 的溶解能力线性增加, 如图 5 所示。但若固定 KTP 在磷酸盐中的溶解度 ($C = 63.8 \text{ g}_{\text{KTP}}/100 \text{ g}_s$), 则随着正磷酸盐含量的增加, 溶液饱和温度将单调下降, 结果如图 6 所示。而对于其它任何磷酸盐成份, 都得出类似的结果。

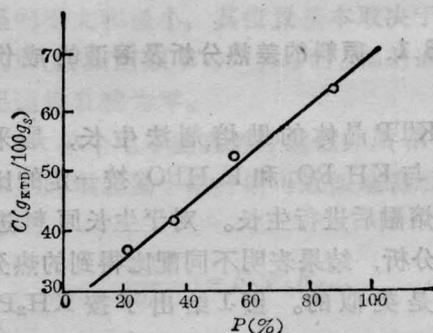


图 5 溶液正磷酸盐含量与 KTP 溶解度的关系 (T_s 固定)

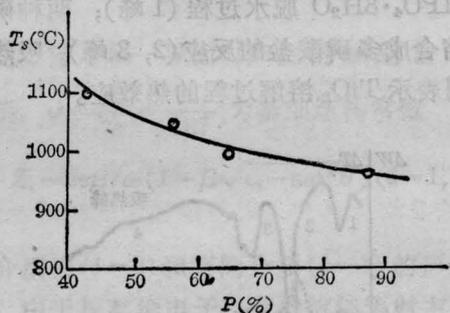


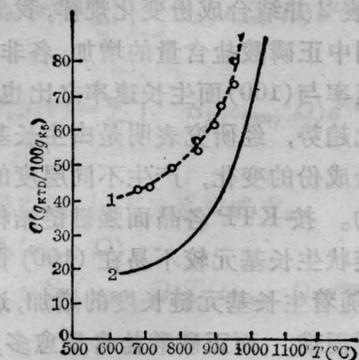
图 6 溶液正磷酸盐含量与饱和点的关系 (C 固定)

因此可得出结论, 混合磷酸盐助熔剂中, 正磷酸盐对 KTP 的溶解起着重要作用。对于 TiO_2 的溶解也有相同的结论。对照溶解度曲线和成份分析结果, 容易看出, K₅ 溶液之所以具有较大的溶解度与溶解度变化率,

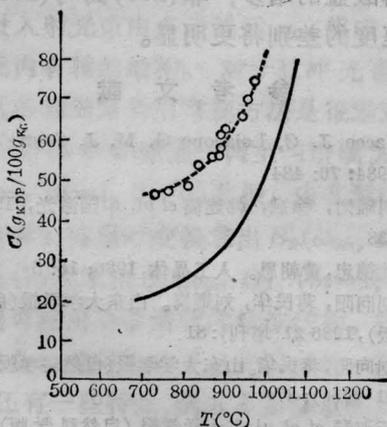
是因为含较多正磷酸酸盐的缘故。

3.3 KTP-磷酸盐溶液的稳定性

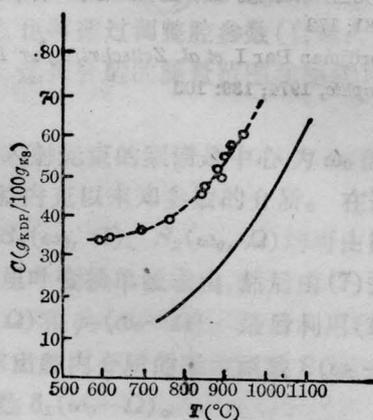
KTP-磷酸盐溶液的亚稳区,是由KTP



(a) KTP 在 K_5 溶剂中



(b) KTP 在 K_6 溶剂中



(c) KTP 在 K_8 溶剂中

图7 KTP 磷酸盐溶剂中的亚稳区
实践: 溶解度曲线; 虚线: 过溶解度曲线

溶解度曲线与过溶解度曲线决定的^[7]。我们利用光学法^[4],测得不同体系过溶解度曲线,示于图7(a)、(b)、(c)。由图中两种曲线,进而得出不同溶剂中自发成核过冷度及过饱和度的关系,如图8、9所示。

将这些结果与成份分析结果综合考虑,可认为同一种溶液体系其饱和温度降低时,亚稳区较大,溶液稳定较好;对于不同种溶液来说,一定温度和成份范围内,正磷酸盐含量较多的体系较不稳定。

3.4 KTP 晶体的结晶习性

KTP 晶体属于正交晶系,空间群为 $P_{n2,a}$ ^[8]。用 X 射线定向和用双圈测角仪测定晶面,结果表明,实际的 KTP 晶体是由板面{100}、棱方柱{101}、双面{210}、{2 $\bar{1}$ 0}、{011}和{0 $\bar{1}$ 1}组成的聚形。KTP 形貌及各

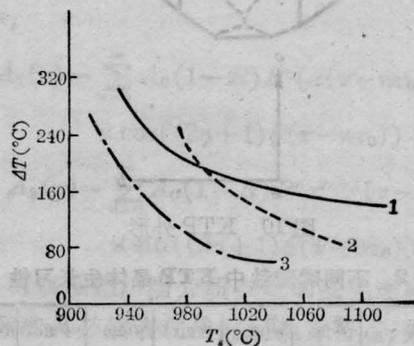


图8 $\Delta T \sim T_s$ 关系

1— K_8 体系; 2— K_6 体系; 3— K_5 体系

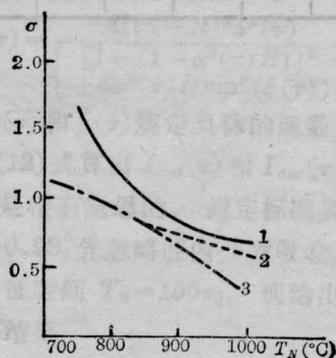


图9 $\sigma \sim T_N$ 关系

1— K_8 体系; 2— K_6 体系; 3— K_5 体系

晶面取向如图 10 所示。

在 KTP 晶体生长过程中, 熔液成份变化是复杂的, 不同磷酸盐助熔剂对生长动力学的影响有明显的差异, 致使不同磷酸盐中生长出来的 KTP 晶体, 显现出不同的结晶习性。

我们利用热台显微镜装置, 对晶体各晶面法向生长速度进行了测量。然后分别把各晶面和各磷酸盐助熔剂测得的不同浓度条件下及其一定过冷度范围 ($15^{\circ}\text{C} < \Delta T \leq 150^{\circ}\text{C}$)

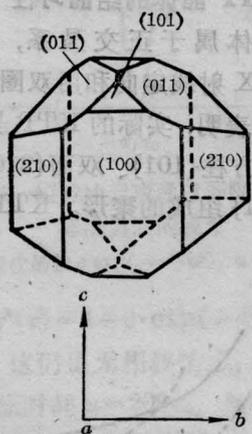


图 10 KTP 外形

表 2 不同磷酸盐中 KTP 晶体生长习性

熔剂	\bar{R}_{100}	\bar{R}_{011}	$\bar{R}_{0\bar{1}1}$	\bar{R}_{210}	$\bar{R}_{\bar{2}10}$	\bar{R}_{101}
K ₅ 熔剂	1	1.85	1.51	1.72	1.27	2.73
K ₆ 熔剂	1	1.78	1.13	1.54	1.09	2.48
K ₈ 熔剂	1	1.65	1.30	1.32	1.03	2.69

内的生长速度取平均, 便得到 KTP 在不同磷酸盐中的生长习性 (设 $\bar{R}_{100}=1$, 各晶面生长速率与 \bar{R}_{100} 的相对值)。结果如表 2 所示。根据表 2 并结合成份变化规律, 我们得出随着熔剂中正磷酸盐含量的增加, 各非(100)面生长速率与(100)面生长速率之比也增加。这种变化趋势, 经研究表明是由生长基元随着磷酸盐成份的变化, 产生不同层度的聚合所导致的。按 KTP 各晶面强键链结构分布特点, 链状生长基元较不易在(100)面上生长, 并且随着生长基元链长度的增加, 这种生长相对更困难。而正磷酸盐含量愈多, 生长基元也就愈趋于聚合成链。因此, 随体系中正磷酸盐的增多, 非(100)面与(100)面的生长速度的差别将更明显。

参 考 文 献

- 1 Jacco J. C, Loiacono G. M. *J. Cryst. Growth*, 1984; **70**: 484
- 2 刘耀岗, 徐斌, 韩建儒 *et al.* 中国激光, 1986; **13**: 438
- 3 沈德忠, 黄朝恩. 人工晶体, 1986; **15**: 5
- 4 刘向阳, 蒋民华, 刘耀岗. 山东大学学报(自然科学版), 1986 **21**(增刊): 81
- 5 刘向阳, 蒋民华. 山东大学学报(自然科学版), 1986; **21**(增刊): 87
- 6 于淑琴 *et al.* 山东大学学报(自然科学版), 1980; (1): 90
- 7 张克丛, 张乐谨. 晶体生长, 北京: 科学出版社, 1981; 172
- 8 Tordjman Par I *et al.* *Zeitschrift fur Kristallographic*, 1974; **139**: 103