

文章编号: 0253-2239(2001)11-1396-04

硼酸对 KDP 晶体光学特性的影响*

许心光 孙 洵 王正平 邵宗书 王圣来 高樟寿
(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 生长了不同硼酸掺杂浓度的 KDP 晶体, 用超显微镜观察了晶体内部的散射颗粒, 检测了晶体的光损耗和透过率特性。实验结果表明, 较高浓度的硼酸对 KDP 晶体的光学均匀特性有较大影响, 并使晶体具有显著的旋光性和波片效应。

关键词: KDP 晶体; 硼酸; 光散射; 光学均匀性; 波片效应

中图分类号: O734 文献标识码: A

1 引 言

KDP(磷酸二氢钾, KH_2PO_4) 晶体是高功率激光驱动器中频率转换和电光开关尚无可替代的材料, 是惯性约束核聚变(ICF) 系统中最重要的支撑材料之一^[1]。晶体的光学均匀性直接影响着频率转换效率、损伤阈值以及电光开关性能的优劣等, 所以该晶体的光学均匀性一直是密切重视的问题。多年来, 人们发现造成晶体光学均匀性差、光损伤阈值低的原因有多种, 日本 Osaka 大学的研究人员发现, 溶液中的细菌和微生物的存在是其中的主要原因^[2]; 美国 Lawrence Livermore 国家实验室认为溶液中存在有机物是主要原因^[3]; 有人认为溶液中的不溶性杂质的包裹是不可忽视的原因^[4]。近年来人们又发现温度、溶液过饱和度、有机酸以及阴离子

基团等也是限制晶体的生长速度并影响晶体性能的重要因素^[5~12]。用掺杂的方法, 生长了掺硼酸盐的 KDP 晶体, 研究了硼酸盐对晶体光学性能的影响。

2 晶体生长

晶体生长原料为指定纯, 元素分析结果表明, Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 含量的质量比低于 10^{-6} 。在水浴恒温槽中降温进行晶体生长实验, 生长温度区间为 $80\text{ }^\circ\text{C} \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 。用 FP₂₁ 控温仪控制温度, 自动控温精度为 $\pm 0.02\text{ }^\circ\text{C}$ 。籽晶为 Z-片状籽晶, 生长方向向下。籽晶采用“正-反-正”方式旋转, 速度为 33 turn/min。在溶液中加入相对溶质 KDP 的质量比分别为 10^{-5} 、 5×10^{-5} 、 10^{-4} 的 H_3BO_3 , 过热 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温一天, 过滤后降温生长。图 1 为三种样品的外观照片。

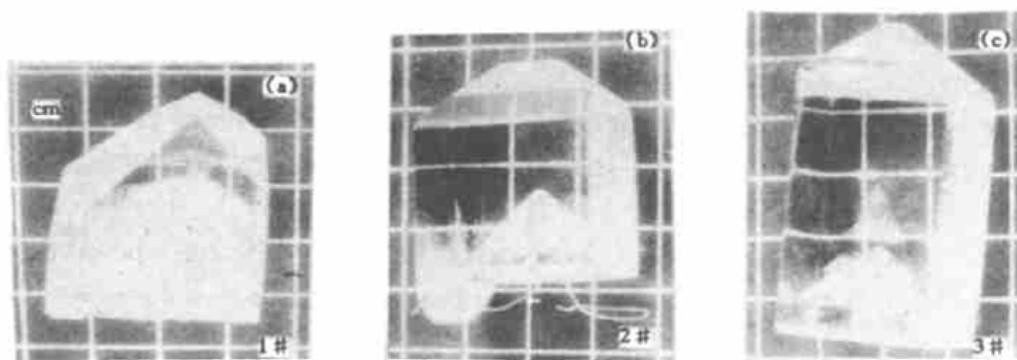


Fig. 1 Photographs of the KDP crystals with different concentrations of H_3BO_3 . (a) 10^{-5} ; (b) 5×10^{-5} ; (c) 10^{-4}

3 晶体散射粒子特性

晶体样品切面垂直晶体 z 轴方向, 并将两 z 面

抛光, 平行度约 $10''$ 。三个样品的参数为:

1[#]: 23.0 mm × 23.0 mm × 6.0(z) mm;

2[#]: 22.0 mm × 25.0 mm × 8.5(z) mm;

3[#]: 21.0 mm × 20.5 mm × 9.3(z) mm。

光源选用氩离子激光器(波长为 514.5 nm, 功率约为 70 mW) 和氦氖激光器(波长为 632.8 nm,

* 国家“863”惯性约束核聚变领域资助课题。

功率为 40 mW), 用多功能显微镜观察样品, 聚焦光线调整到显微镜的焦点位置上, 调整三维显微镜载物台, 观察到晶体不同位置的散射粒子。实验结果发现, 掺 H_3BO_3 的质量比为 10^{-5} 相对于 5×10^{-5} 和 10^{-4} 的掺杂硼酸 KDP 晶体内部的散射粒子明显少, 5×10^{-5} 较 10^{-4} 掺杂硼酸的 KDP 晶体内部散射粒子略少。

图 2 示出了硼酸掺杂质量比为 10^{-5} 和 10^{-4} 的 KDP 晶体内部散射颗粒。

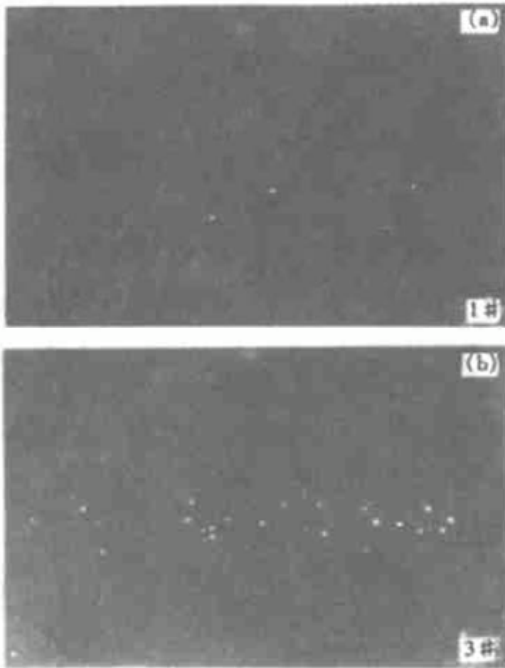


Fig. 2 Light scatter in KDP crystals with different concentrations of H_3BO_3

4 晶体光学特性

4.1 晶体损耗特性

晶体中的光强损耗可以用朗伯定律给出:

$$I = I_0 \exp[-(k + h)L], \quad \alpha = \frac{1}{L} \ln \frac{I_0}{I} \quad (1)$$

式中 k 为晶体的吸收系数, 它是波长的函数; h 为晶体的散射系数, 与晶体的质量有关; I 为晶体透过光强; I_0 为入射光强, T 为透过率, L 为晶体 z 轴方向的厚度。由于实验中很难独立测得 k 和 h , 所以, 一般设定 $\alpha = (k + h)$ 为晶体的损耗系数。实验中忽略晶体表面的菲涅耳反射。

图 3 为三种样品的损耗系数随晶体不同位置变化的实验结果。结果表明, 掺杂浓度越大, 透过率越大, 损耗系数越低。这种实验现象在另外的实验中也遇到过, 可能是硼酸附着减少了有害杂质 (Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等过渡元素) 长入晶格, 尚待进一步研究。

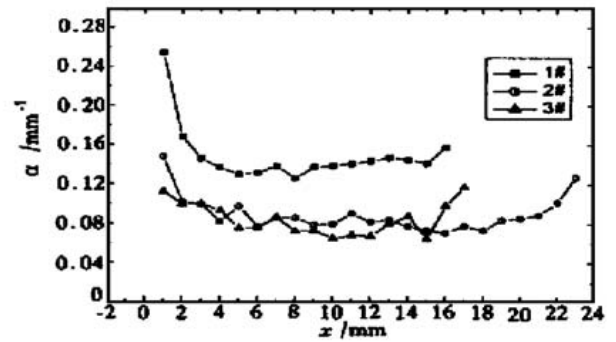


Fig. 3 Light losing coefficient α versus different incident position in KDP crystals

4.2 晶体透过率特性

利用氦氖激光器测量了晶体的透过率特性, 实验光路如图 4 所示, 设定 p 、 s 分别表示平行和垂直于纸面方向的偏振光。

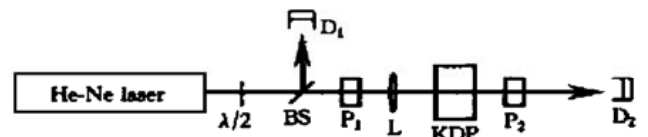


Fig. 4 Experimental arrangement. $\lambda/2$: half-wave plate; BS: beam splitters; P_1 , P_2 : Polarizer; L: Lens; D_1 , D_2 : photodetector

图 5 为 1# 和 2# 样品的透过率特性, 图中 T_{ss} 、 T_{sp} 等表示透过率, 下标分别表示起偏镜和检偏镜的偏振方向。1# 样品的透过率比较低, s 偏振光入射的透过率比为 4.7~8.9; p 偏振光入射的透过率比

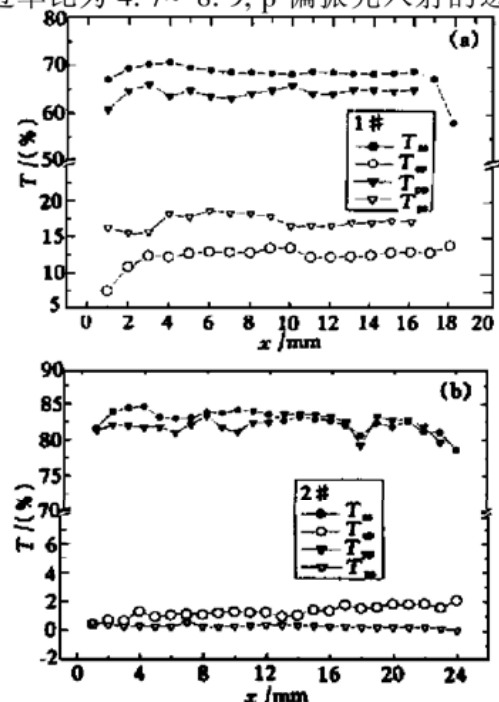


Fig. 5 Transmittances characteristics in KDP crystals with different concentrations of H_3BO_3 . (a) Sample No. 1; (b) Sample No. 2

为 3.4~ 4.2。2[#] 样品 s 偏振光入射的透过率比为 36.9~ 188.1; p 偏振光入射的透过率比为 147.1~ 504.7。

图 6 为 3[#] 样品的透过率特性, 透过率比出现了小于 1 的较奇特的实验现象, s 偏振光和 p 偏振光入射时, 实验现象略有差异, 但都出现了明显的“旋光现象”。可以认为此“旋光现象”是晶体内应力产生的应力双折射和可能产生的“旋光”现象共同引起的。实验中, 在有“旋光”的位置, 可转动检偏器角度使透过进一步降低, θ 为最小透过时检偏器与起偏器垂直位置的夹角, 并定义左旋为正, 右旋为负。实验发现, 随着掺杂浓度的增加, 晶体最小透过旋转角 θ 明显增大。1[#] 样品旋转角度小于 $0.17^\circ/\text{mm}$, 2[#] 样品为 $-0.25^\circ/\text{mm} \sim -1.18^\circ/\text{mm}$, 3[#] 样品为 $3.76^\circ/\text{mm} \sim 5.65^\circ/\text{mm}$, 如图 7 所示。

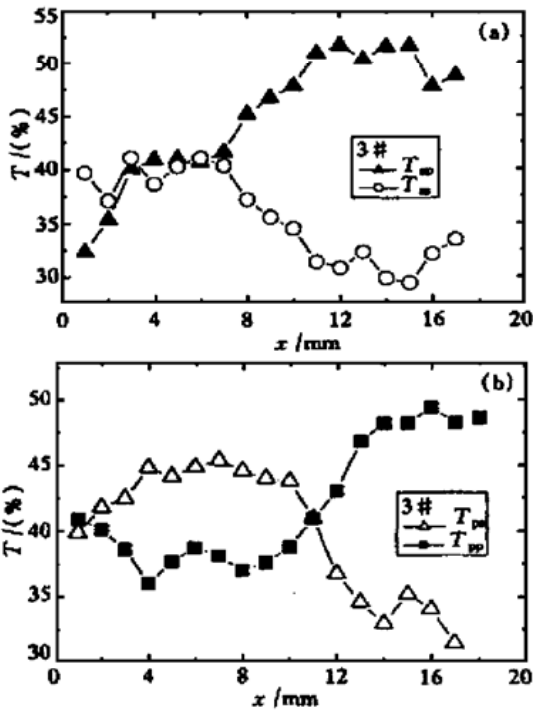


Fig. 6 Transmittances characteristics in KDP crystals with 10^{-4} concentrations of H_3BO_3

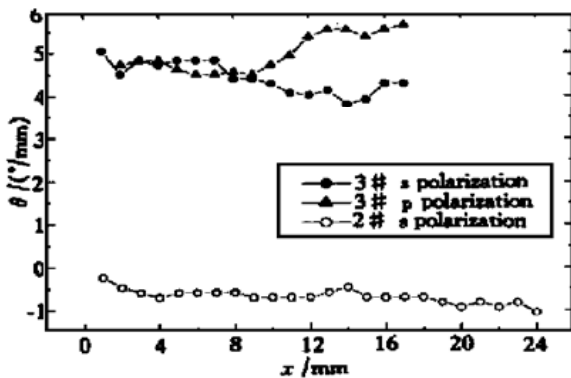


Fig. 7 At the minimum transmittances, the declination angle of polarization analyzer corresponding to the different incident position

这表明线偏振光入射时, 1[#] 样品出射光近似为正椭圆偏振光, 2[#] 和 3[#] 样品为斜椭圆偏振光。图 8 示出了 p 偏振光入射时, 3[#] 样品不同位置的波片效应示意图, 椭圆表示出射光的偏振态。

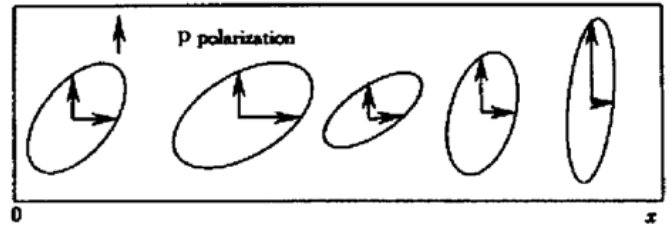


Fig. 8 Schematic drawing of wave plate effect in KDP crystal with 10^{-4} concentration of H_3BO_3

5 讨 论

从实验结果来看, 硼酸杂质对 KDP 晶体的光学特性有较大的影响。

由于 KDP 晶体(101) 锥面是双层正离子和双层负离子交替堆积而成, 因而, 锥面的生长速度从界面反应的角度是 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 的堆积速度决定的, 一旦负离子形成稳定的双层平坦面, 由于钾离子体积小而且其结合无方向性, 很快在锥面上进入晶格, 因而锥面总是为正电荷所覆盖。这一界面特征已被高分辨 X 射线衍射所证实^[13]。生长过程中, 锥面的这一特点使带正电荷的阳离子不易接近, 这就是高价金属离子对锥面生长影响不大的主要原因。但这种情况下, 带负电荷的阴离子的接近和吸附却易于进行。

KDP 晶体柱面是由正离子与负离子交替排列而成, 一般情况下, 较容易发生阳离子的吸附。但是当溶液中阴离子含量较高时, 可以通过氢键和晶体柱面键合。随着掺杂阴离子浓度的增加, 晶体内部的散射颗粒增多。但晶体的透过率增大, 损耗系数降低, 可能是与硼酸浓度的增大, KDP 晶体极性增大有关。

随着掺杂阴离子浓度的增加, 晶体的内应力增大, 应力引起的双折射越明显。掺杂硼酸相对 KDP 溶质的质量比达到 10^{-4} 时, 晶体表现某些双轴晶的光学特性, 晶体的锥光干涉图有明显的双曲线形状; 晶体的不同位置出现消光比反转, 其旋转特性也随入射位置的不同而不同。这可能是由于浓度过大的硼酸离子容易附着晶体的生长层, 当附着阴离子不均匀时, 就使晶体的内应力增大。

从实验结果来看, 硼酸离子对 KDP 晶体的光学均匀特性有不容忽视的影响, 寻求均匀性好的 KDP 晶体, 生长液中应避免硼酸杂质。

旋光物质的旋光性实质源于分子本身或分子在晶体中排列的不对称性。大浓度硼酸掺杂 KDP 晶体的旋光特性和波片效应的机理, 以及能否在光学延迟片以及偏光开关等方面得到应用, 尚待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 王淦昌, 袁之尚. 惯性约束核聚变. 合肥: 安徽教育出版社, 1996
- [2] Yokotani A, Sasaki T, Yoshida K *et al.*. Improvement of the bulk laser damage threshold of potassium dihydrogen phosphate crystals by ultraviolet irradiation. *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**(16): 1030~ 1032
- [3] Singleton M F, Cooper J F, Anderson B D *et al.*. Laser induced bulk damage potassium dihydrogen phosphate crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 1988, **52**(11): 857~ 859
- [4] 颜明山, 吴德祥, 曾金波. 大截面 KDP 类型晶体的生长. *人工晶体学报*, 1986, **15**(1): 1~ 4
- [5] 王 灿. KDP 晶体生长条件与光散射关系研究. 山东大学硕士学位论文, 1995. 35~ 45
- [6] Fu Youjun, Gao Zhangshou, Liu Jiaming *et al.*. The effect of anionic impurities on the growth habit and optical properties of KDP. *J. Crystal Growth*, 1999, **198/199**: 682~ 694
- [7] Fu Youjun, Gao Zhangshou, Sun Xun *et al.*. Effects of anions on rapid growth and growth habit of KDP crystals, *Progress in Crystal Growth and Character of Materials*, 2000, **40**(1~ 4): 211~ 220
- [8] 高樟寿, 王 灿, 李毅平等. 偏磷酸对 KDP 晶体生长的影响. *人工晶体学报*, 1994, **23**(3~ 4): 52~ 55
- [9] Smolski I, De Yoreo J J, Zaitseva N P *et al.*. Oriented liquid inclusions in KDP crystals. *J. Crystal Growth*, 1996, **169**(4): 741~ 746
- [10] 王圣来. KDP 晶体过饱和度和实时控制生长和改善晶体的均匀性. 山东大学博士论文, 2000
- [11] 孙 洵, 许心光, 高樟寿等. 焦磷酸对 KDP 晶体光散射的影响. *科学通报*, 2000, **45**(18): 1944~ 1949
- [12] Sun X, Xu X G, Gao Z S *et al.*. Effect of EDTA on light scatter in KDP crystals. *J. Crystal Growth*, 2000, **217**(4): 404~ 409
- [13] Ponomarev G, Govorkov S, Ruderman W. Some mechanisms of defects formation during growth of KDP group crystals. In: *Abstracts of ICCG '12*. Israel: Jerusalem, 1998. 76

Optical Characteristics of H₃BO₃ Doped KDP Crystals

Xu Xinguang Sun Xun Wang Zhengping Shao Zongshu Wang Shenglai Gao Zhangshou
(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100)

(Received 25 October 2000)

Abstract: KDP crystals with different concentrations of H₃BO₃ in solution were grown. Light scatter was detected with ultramicroscopic method. It has been proven that light scattering in KDP crystal aggravates with the increasing concentration of H₃BO₃ in the growth solution. The light loss and the transmittance characteristics were measured in KDP crystals. The experimental results show that the characteristics of light uniformity and wave-plate effect greatly depend on the concentrations of H₃BO₃ in solution.

Key words: KDP crystal; H₃BO₃; light scatter; light uniformity; wave-plate effect