

KDP 和 DKDP 晶体快速生长的研究

汪剑成^{1,2} 郑国宗¹ 苏根博¹ 庄欣欣¹

(¹中国科学院福建物质结构研究所, 福建 福州 350002; ²中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要 探讨了掺杂酸性络合剂和连续过滤两种溶液处理方法分别对 KDP 晶体和 DKDP 晶体快速生长和光学质量的影响, 测定了不同部位晶体样品的光学质量, 包括透过率, 散射点分布情况和激光的损伤阈值。实验表明适量的络合剂能提高生长晶体的质量: 晶体中杂质金属离子含量明显减少, 紫外波段的透过率得到增加, 晶体内部散射点密度明显降低。采用连续过滤条件生长 DKDP 单晶, 光学质量测试的结果显示: 晶体散射点密度显著降低, 激光损伤阈值得到提高。

关键词 非线性光学; KDP 晶体; 酸性络合剂; 连续过滤

中图分类号 O78 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS200929s1.0198

Study on Rapid Growth of KDP and DKDP Crystals

Wang Jiancheng^{1,2} Zheng Guozong¹ Su Genbo¹ Zhuang Xinxin¹

¹*Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China*
²*Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China*

Abstract The treatment of growth solution is of great importance to KDP and DKDP crystals. Two kind of solution treating methods are studied in this paper: the organic additive CS doping in KDP solution and the continuous filtration of the solutions during DKDP crystals growth. The optical transmission spectra for different sectors in crystals, scattering distribution at boundary zone between prismatic and pyramidal sectors and laser damage threshold of crystals are determined for comparison. The results show that moderate dopant concentration of CS would improve the optical quality of KDP crystals; less amount of impurities, higher transmission at ultraviolet band, reduction in evidence of inclusions or cracks inside. In crystal grown with continuous filtration which eliminates effectively the unsolvable particles in the solution, low dislocation density is found distinctly and laser damage performance is improved.

Key words nonlinear optics; KDP crystal; acidic complexing agent; continuous filtration

1 引 言

KDP 和 DKDP 晶体是一类重要的非线性光学材料, 国内目前主要采用传统慢速方法生长。由于传统慢速方法生长周期长、成本高, 难以满足激光核聚变 ICF 工程发展的需要。因此, KDP 和 DKDP 晶体的快速生长^[1~5]成为研究的热点。相比于传统方法, 快速生长方法具有生长周期短、生长成本低等

优势。但快速生长的晶体中常常更容易出现溶液包裹等缺陷, 降低了晶体的质量。

为了改善晶体的质量或研究晶体质量的影响因素, 研究者常对生长溶液进行一些处理。例如, 孙洵等^[6]通过调节生长溶液的 pH 值, 揭示了不同 pH 值条件下溶液中 Fe³⁺ 等阳离子的存在状态不同, 导致生长的晶体中散射颗粒的尺寸和密度有明显区

基金项目: 国家 863 计划资助课题。

作者简介: 汪剑成(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事光学功能材料方面的研究。

E-mail: jeensandywang@163.com

导师简介: 庄欣欣(1967—), 男, 博士, 研究员, 从事非线性光学和紫外功能晶体材料与器件研制、水溶液晶体生长等方面的研究。E-mail: zxx@fjirsm.ac.cn(通信联系人)

别。又如 N. P. Zaitseva 等^[7]采用对溶液连续过滤方法生长晶体,结果显示晶体的质量有明显的提高。本文将介绍掺杂某酸性络合剂(CS)和连续过滤两种溶液处理方法分别对 KDP 晶体和 DKDP 晶体快速生长和光学质量的影响。

2 实验

晶体生长实验在 5L 的生长槽中进行,采用降温法生长。KDP 溶液用磷酸二氢钾(分析纯)、超纯水(18 MΩ·cm)以及适量酸性络合剂 CS 配制而成。DKDP 溶液用磷酸二氢钾(超纯)、超纯水和重水(纯度 99.84%)按一定比例配制而成,含氧量在 70%~80%之间。

测定好饱和点的溶液先用孔径为 0.15 μm 的滤膜进行超微过滤,然后在饱和点以上 15 °C 过热处理 24 h 后,自然降温至饱和点以上 8 °C 放入籽晶(Z 切, 7 mm×7 mm×5 mm)并转动晶架,转速 30 r/min,转动模式为“顺时针转 50 s-停转 10 s-逆时针转 50 s”,继续降温至预定的过饱和度(ΔT)后开始生长。DKDP 晶体的生长在以上的基础上增加了一个连续过滤装置,在晶体生长的过程中将溶液泵出,进行实时过滤和过热处理,过滤速度为 50 ml/min,滤膜孔径为 0.1 μm,过热水浴温度为 80 °C。

生长完成后,在晶体不同的部位切取样品(图 1),抛光后进行光学性质测试,包括散射点、透过率、激光损伤阈值等。

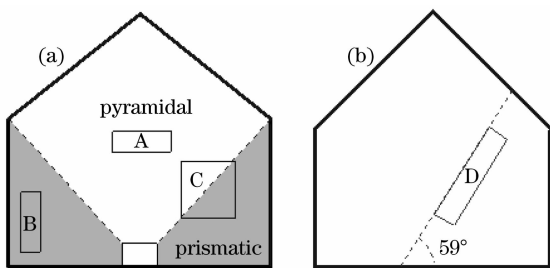


图 1 (a) KDP 晶体样品切取方式;(b)DKDP II 类晶体样品切取方式

Fig. 1 (a) Location of samples cut form KDP; (b) orientation of type-II crystal cut from DKDP

3 结果与讨论

3.1 CS 对 KDP 晶体的影响

3.1.1 对 KDP 晶体生长的影响

反复试验的结果表明,CS 掺杂能增加 KDP 的溶解度,掺杂量越大溶解度增加越大,实验显示掺杂 CS 摩尔分数为 5%($x_{CS}=5\%$)时晶体质量最优。表

1 列出纯态和 5% CS 掺杂条件下几次平行实验生长的晶体的平均尺寸和重量,溶液饱和点为 63.5 °C,晶体在 ΔT=5.5 °C 下生长 2.5 d。掺杂 CS 后,KDP 晶体的 [001] 方向的生长速度明显加快,达到 20.5 mm/d,这导致晶体的纵横比(Z/X)要小于纯态溶液中生长的晶体。这是因为 CS 增大了 KDP 的溶解度,相同过饱和度时 CS 掺杂的溶液中 KDP 的浓度更大,相应的化学势更高,结晶驱动力更强,表现出更大的生长速度,因此晶体显得较“胖”(图 2)。

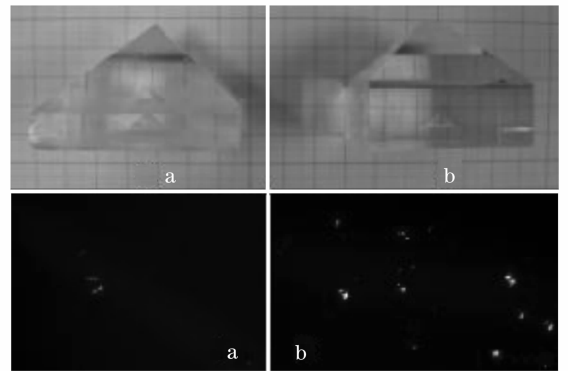


图 2 KDP 晶体和晶体柱锥交界处散射点图。

(a) $x_{CS}=5\%$ 掺杂;(b) 纯态

Fig. 2 Picture of crystals and light scattering centers

(a) $x_{CS}=5\%$ doped; (b) pure

表 1 晶体的平均尺寸和重量

Table 1 Average size and weight of crystals

CS concentration $x_{CS}/\%$	\bar{x}/mm	\bar{z}/mm	\bar{x}/\bar{z}	\bar{w}/g
0	45.14	37.86	0.839	117.2
5	51.28	35.84	0.699	127.0

3.1.2 光学质量

分别在锥部 A 处切取 20 mm×20 mm×10 mm,柱部 B 处切取 10 mm×20 mm×20 mm,柱锥交界面 C 处切取 20 mm×20 mm×20 mm 大小的样品。

A 处的透过光谱差别很小,仅激光损伤阈值(1ω, 1 ns)测试结果有所区别, $x_{CS}=5\%$ 掺杂后生长晶体的激光损伤阈值比纯态晶体略有提高。

B 处的透过光谱测试结果(图 3)显示, $x_{CS}=5\%$ 掺杂所生长的晶体的透过率在紫外区比纯态的有很大的提高,尤其在 270 nm 附近的的透过率由 50% 提高到 80%。

C 处散射点测试的结果(图 2)显示, $x_{CS}=5\%$ 掺杂所生长的晶体的散射点很少,密度目测比纯态小一个数量级,但散射点的大小两者没有明显区别。

一般认为 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 等杂质是影响晶体光学质量的重要因素^[8~10],这些离子容易造成紫外

光的强吸收,从而降低了透过率;另外它们破坏晶格的完整性,阻碍生长台阶的前进,造成母液包裹^[11]等散射点的形成。这些离子容易进入晶体的柱部,而进入锥部相对较难,因此造成的影响主要在柱部。等离子体发射光谱(ICP)分析结果(表2)表明, $x_{CS}=5\%$ 掺杂后晶体柱部Fe、Cr、Al的含量比纯态晶体降低很多。我们认为这是由于CS络合了杂质离子使其失去活性,降低了它们进入晶格的能力。这些结果和分析进一步解释了 $x_{CS}=5\%$ 掺杂后晶体B处透过率和C处散射点有明显改善而A处的激光损伤阈值和透过光谱改善不大的原因。

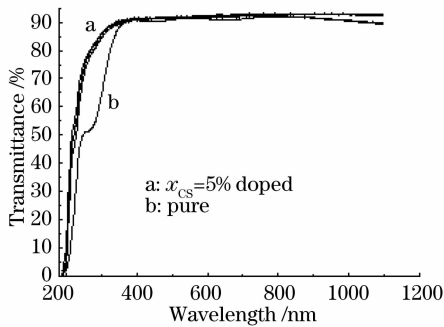


图3 KDP晶体柱部透过光谱

Fig. 3 Transmission spectrum of prismatic sector of KDP

表2 KDP晶体柱部 Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 的含量(ICP)

Table 2 Concentration of Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} in prismatic sector

CS concentration $x_{CS}/\%$	Fe / 10^{-6}	Cr / 10^{-6}	Al / 10^{-6}
0	2.42	2.89	1.65
5	0.44	0.05	0.52

3.2 连续过滤对DKDP晶体质量的影响

连续过滤系统起到两方面的作用^[7,12]:一是滤除溶液中的不溶性颗粒,如细菌和晶架在转动过程中摩擦产生的碎屑;二是对溶液进行实时过热,将溶质的聚合分子团驱散。不溶性颗粒能够进入晶体形成包裹体,甚至可能诱发位错的形成,因此是造成晶体缺陷的重要因素之一;聚合在一起的溶质分子团是形成晶胚的前驱体,对溶液稳定性有潜在的威胁,另外溶

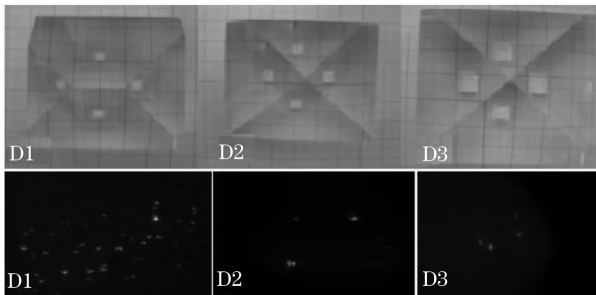


图4 DKDP晶体和对应散射点分布

Fig. 4 Picture of crystals and light scattering centers

质分子团作为一个整体吸附到晶面时,将形成包裹体等缺陷^[13]。

晶体的光学质量测试结果表明,连续过滤使晶体中散射点密度比纯态降低一个数量级(图4);三倍频(脉宽6.5 ns)的损伤阈值(LDT)有一定的提高;连续过滤对晶体的透过光谱和折射率梯度影响不大。

表3 DKDP晶体折射率梯度和损伤阈值

Table 3 RMS and LDT of DKDP

Sample	Continuous filtration	Growth rate $R_c/(\text{mm/d})$	$\nabla n_{RMS} / 10^{-6}$	LDT / (J/cm^2) ($3\omega, 6.5 \text{ ns}$)
D1	no	9.4	0.72	3.93
D2	yes	10.8	1.01	4.38
D3	yes	9.7	0.94	4.74

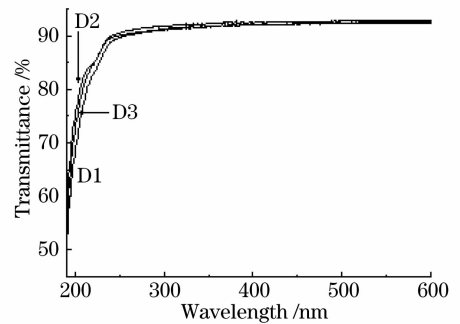


图5 DKDP晶体透过光谱

Fig. 5 Transmission spectra of DKDP

对于以上测试结果,我们认为晶体的透过光谱主要受晶体中金属杂质含量的影响,而散射点和激光损伤阈值则主要与晶体中外来杂质颗粒和母液包裹等一些尺寸较大的点缺陷有关。连续过滤能够有效的滤除细菌和晶架在转动过程中摩擦产生的碎屑等较大尺寸的外来杂质颗粒,并且能驱散聚合的溶质分子团,但无法改变晶体中 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 等杂质离子的含量(表4)。

表4 DKDP晶体柱部Fe、Cr、Al的含量(原子吸收光谱)

Table 4 Concentration of Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} in prismatic sector

No.	Fe / 10^{-6}	Cr / 10^{-6}	Al / 10^{-6}
D1	0.407	0.141	0.593
D2	0.322	0.0808	0.657
D3	0.365	0.111	0.682

4 结 论

1) 酸性络合剂CS能够增大KDP的溶解度,掺杂的量越大溶解度也越大,但增长趋势减缓。

2) CS 掺杂 $x_{CS} = 5\%$ 条件下, CS 有效阻止大部分金属阳离子进入晶格, 使生长的 KDP 晶体比纯态的光学质量有明显提高: 散射点密度降低近一个数量级, 在 $200 \sim 350 \text{ nm}$ 紫外光的透过率达到 80% , 比纯态有较大提高。

3) 连续过滤条件下生长的 DKDP 晶体的光学质量有明显的提高: 散射点密度比纯态晶体的降低一个数量级, 而三倍频 (355 nm) 的激光损伤阈值提高约 20% 。

参 考 文 献

- 1 N. P. Zaitseva, J. J. De Yoreo, M. R. Dehaven *et al.*. Rapid Growth of Large-Scale ($40 \sim 55 \text{ cm}$) KDP Crystals [C]. SPIE, 1997, **3047**: 404~414
- 2 Nakatsuka M, Fujioka K, Kanabe T *et al.*. Rapid growth over 50 mm/day of water-soluble KDP crystal [J]. *J. Crystal Growth*, 1997, **171**(3~4): 531~537
- 3 Sun Yuping, Chang Xinan, Zang Hegui. Study on growth of DKDP crystal with point seed[J]. *J. Synthetic Crystals*, 2004, **33**(1): 71~76
孙玉平, 常新安, 臧和贵. 点状籽晶法生长 DKDP 晶体的研究 [J]. 人工晶体学报, 2004, **33**(1): 71~76
- 4 Zhang Kechong, Shong Youting, Chang Xinan *et al.*. The study on rapid growth of DKDP crystal[J]. *J. Beijing University of Technology*, 1997, **23**(1): 110~118
张克从, 宋有庭, 常新安等. DKDP 晶体生长条件的研究 [J]. 北京工业大学学报, 1997, **23**(1): 110~118
- 5 Huang Bingrong, Su Genbo, Jing Rihong *et al.*. Study on rapid growth of KDP crystals[J]. *J. Synthetic Crystals*, 1997, **23**(3~4): 251
黄炳荣, 苏根博, 江日洪等. KDP 晶体快速生长的研究 [J]. 人工晶体学报, 1997, **23**(3~4): 251
- 6 Sun Xun, Li Yunnan, Gu Qingtia *et al.*. Effect of pH value on the scatter particles in KDP crystal[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2003, **15**(3): 212~214
孙 洵, 李云南, 顾庆天等. pH 值对 KDP 晶体中散射颗粒的影响 [J]. 强激光与粒子束, 2003, **15**(3): 212~214
- 7 N. P. Zaitseva, J. Atherton, R. Rozsa *et al.*. Design and benefits of continuous filtration in rapid growth of large KDP and DKDP crystals[J]. *J. Crystal Growth*, 1997, **197**: 911~920
- 8 L. N. Rashkovich, N. V. Kronsky. Influence of Fe^{3+} and Al^{3+} ions on the kinetics of steps on the $\{100\}$ faces of KDP[J]. *J. Crystal Growth*, 1997, **182**(3~4): 434~441
- 9 Zhuang Xinxin, Tan Qiguang, Lin Xiang *et al.*. Impurities analysis and optical properties of KDP crystals[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2001, **13**(4): 389~392
庄欣欣, 谭奇光, 林 翔等. KDP 晶体的杂质与光学性能分析 [J]. 强激光与粒子束, 2001, **13**(4): 389~392
- 10 Sun Xun, Cheng Xiufeng, Wang Zhengping *et al.*. Effect of impurities on optical qualities of KDP crystal[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2004, **16**(7): 830~834
孙 洵, 程秀凤, 王正平等. 杂质对 KDP 晶体光学质量的影响 [J]. 强激光与粒子束, 2004, **16**(7): 830~834
- 11 Diao Lichen, Huang Bingrong. Discussion on the ormination Mechanism of Inclusion in KDP Crystal [J]. *J. Synthetic Crystals*, 2003, **32**(6): 631~635
刁立臣, 黄炳荣. KDP 晶体中包裹体形成机制的探讨 [J]. 人工晶体学报, 2003, **32**(6): 631~635
- 12 J. J. de Yoreo, A. K. Burnham, P. K. Whitman. Developing KH_2PO_4 and KD_2PO_4 crystals for the world's most powerful laser[J]. *International Materials Reviews*, 2002, **47**(3): 113~152
- 13 Lian Li, T. Ogawa. Clusters and their properties in aqueous solutions of KDP, KCl and sugar[J]. *J. Crystal Growth*, 2000, **211**(1~4): 286~289