

文章编号: 1000-324X(2007)06-1103-05

## Ca<sup>2+</sup> 离子对 KDP 晶体生长习性及其性能的影响

牟晓明, 王圣来, 房昌水, 孙 洵, 顾庆天, 李毅平

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

**摘 要:** Ca<sup>2+</sup> 是 KDP 原料中一种常见的杂质离子, 通过传统降温法和“点籽晶”快速生长法研究了 Ca<sup>2+</sup> 离子对 KDP 晶体生长习性及其性能的影响. 实验表明, Ca<sup>2+</sup> 低浓度掺杂时对溶液的稳定性及生长过程没有明显的影响; 高浓度时溶液稳定性有所降低, 经常出现杂晶; 快速生长时, 晶体柱面易出现包藏, 晶体的紫外透过呈下降趋势, 晶体中散射颗粒密度随掺杂浓度的增加而增大.

**关 键 词:** Ca<sup>2+</sup>; KDP 晶体; 晶体生长; 快速生长

**中图分类号:** O782 **文献标识码:** A

## Effect of Ca<sup>2+</sup> Ions on the Growth Habit and Optical Properties of KDP Crystal

MU Xiao-Ming, WANG Sheng-Lai, FANG Chang-Shui, SUN Xun, GU Qing-Tian, LI Yi-Ping

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

**Abstract:** Ca<sup>2+</sup> ion is a kind of common impurity in the growth process of KDP crystal. Effect of Ca<sup>2+</sup> ions on the growth habit and optical properties of KDP crystals were investigated. KDP crystals were grown from a solution containing certain quantity of calcium chloride by the traditional temperature-lowering method and by the “point seed” technique, respectively. The results show that there is no obvious effect on the stability of KDP growth solution and the process of KDP growth when the Ca<sup>2+</sup> concentration in the solution is very small. When the Ca<sup>2+</sup> concentration is high in the solution, the stability of KDP growth solution is lowered, and inclusions in the crystal often occur on the prismatic faces of KDP crystals grown by a “point seed” technique. The ultraviolet transmittance is descended and the density of scattering particles in the crystal is increased with the Ca<sup>2+</sup> concentration in the solution.

**Key words:** Ca<sup>2+</sup>; KDP crystal; crystal growth; rapid growth

## 1 引言

磷酸二氢钾 (KDP) 晶体具有较大的电光和非线性系数, 高的激光损伤阈值等特点, 广泛用于激光变频, 电光调制和光快速开关等技术领域, 特别是能长出大尺寸的单晶, 使其成为目前惯性约束核聚变 (ICF) 唯一可用的非线性光学晶体<sup>[1]</sup>. 影响 KDP 晶体的生长和光学质量的因素有很多, 杂质离子、溶液过饱和度、pH 值等<sup>[2]</sup>, 其中杂质离子的影响尤为重要. 一般认为, 高价金属离子, 如 Cr<sup>3+</sup>,

Fe<sup>3+</sup> 和 Al<sup>3+</sup> 等, 它们易于在柱面上发生选择性吸附<sup>[3,4]</sup>, 使柱面楔化, 在传统生长方法中可作为柱面扩展的抑制剂加以利用, 也可提高准稳区的宽度; 具有较强氢键吸附能力的阴离子<sup>[5,6]</sup>, 如寡聚磷酸根离子, 易在锥面吸附, 阻碍其生长, 导致柱面扩展. 多年以来, 二价金属离子对 KDP 晶体的生长习性变化及性能的影响没有得到重视, Ca<sup>2+</sup> 是水溶液普遍存在的一种杂质离子, 因此研究 Ca<sup>2+</sup> 对 KDP 晶体生长及性能的影响对于提高 KDP 晶体质量具有重要意义. 本工作在不同的过饱和度下, 从

收稿日期: 2006-10-26, 收到修改稿日期: 2007-01-05

基金项目: 国家“863-804”主题课题; 山东省博士基金; 国家自然科学基金联合基金 (10676019)

作者简介: 牟晓明 (1977-), 男, 博士研究生. E-mail: gentlemu@163.com. 通讯联系人: 王圣来. E-mail: slwang@icm.sdu.edu.cn

不同  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度的生长溶液中, 采用传统降温法和“点籽晶”快速生长法生长 KDP 晶体, 定量地研究了  $\text{Ca}^{2+}$  对 KDP 晶体生长习性和性能的影响。

## 2 实验

实验原料为德国 MERCK 公司生产的分析纯级  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 掺杂剂为分析纯  $\text{CaCl}_2$ , 用高纯去离子水配制  $(57 \pm 2)^\circ\text{C}$  的 KDP 饱和溶液, 以  $0.22\mu\text{m}$  的滤膜过滤, 生长区间为  $60 \sim 30^\circ\text{C}$ , 采用 FP21 温度控制器控制溶液的温度, 控温精度为  $0.02^\circ\text{C}$ , 籽晶采用“正-反-正”方式旋转, 转速为  $77\text{r/min}$ . 为了研究高浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂情况下的 KDP 晶体的生长, 在掺杂浓度  $800\text{ppm}(\text{g/g}$  溶液) 的 KDP 溶液中加入适量磷酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 分析纯), 以增加  $\text{CaCl}_2$  在 KDP 溶液中的溶解度。

### 2.1 晶体生长

#### 2.1.1 传统降温法

采用 Z 切片 ( $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ ) 作为籽晶, 按照  $3\text{mm/d}$  生长速度设计降温程序, 在  $1000\text{mL}$  的广口瓶中生长晶体, 在高于饱和温度  $2^\circ\text{C}$  时放入籽晶, 自然降温至饱和温度开始执行温度程序. 经过 25d 的生长, 生长出尺寸为  $32\text{mm} \times 32\text{mm} \times 70\text{mm}$  的 KDP 晶体。

#### 2.1.2 “点籽晶”快速生长法

采用 Z 向的小籽晶, 按照  $12\text{mm/d}$  的生长速度、三维等速生长模型设计温度程序, 生长溶液在  $80^\circ\text{C}$  过热处理 10h, 自然降温至饱和温度时以上  $2^\circ\text{C}$  去除籽晶保护装置, 开始执行温度程序. 经过 3d 的生长, 生长出尺寸为  $4\text{cm} \times 4\text{cm} \times 4\text{cm}$  的 KDP 晶体。

### 2.2 性能测试

晶体切割后经 X-ray 定向仪定向, 沿着 (001) 方向切出  $10\text{mm}$  厚的晶片, 用于光学性能测试. 采用 U-3500 光谱仪 (HITACHI) 测试了晶体的透过性能, 测量范围  $200 \sim 1700\text{nm}$ . 利用超显微技术对晶体中的散射颗粒进行观察 [7] (所用激光器功率为  $3\text{mW}$ , 波长  $532\text{nm}$ ). 采用 He-Ne 激光器作为光源观察了晶片的锥光干涉图。

## 3 实验结果

### 3.1 $\text{Ca}^{2+}$ 对生长的影响

实验发现, 在传统降温法生长晶体的过程中, 掺有少量  $\text{Ca}^{2+} (\leq 400\text{ppm})$  的 KDP 溶液的稳定性没

有发生明显变化;  $\text{Ca}^{2+}$  浓度高于  $800\text{ppm}$  时溶液稳定性有所下降, 出现杂晶的几率增加, 高浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  的存在导致晶体的成锥过程困难, 经常是先分成两个锥帽, 随着生长过程的进行又合成一个锥帽 (如图 1(a) 所示). 经过观察和计算,  $\text{Ca}^{2+}$  对传统降温法各个方向的生长速度没有明显影响。

通过“点籽晶”快速生长法生长晶体时,  $\text{Ca}^{2+}$  对溶液的稳定性 and 籽晶成锥过程都没有显著影响 (图 1(b)). 经过观察和计算, “点籽晶”快速生长法生长晶体时, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加, 柱面生长速度加快, 而锥面生长速度相对减慢. 图 2 示出了快速生长时 Z 方向与 X 方向生长速度之比与  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的关系。

### 3.2 $\text{Ca}^{2+}$ 对晶体宏观缺陷的影响

经观察发现, 用掺杂  $\text{Ca}^{2+}$  的 KDP 溶液通过传统降温法生长 KDP 晶体时, 在各种掺杂浓度下,

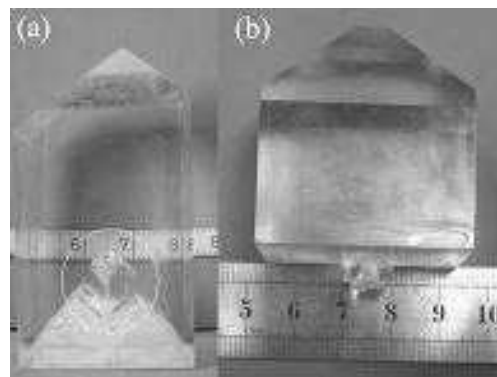


图 1  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度为  $3200\text{ppm}$  的 KDP 晶体的宏观照片

Fig. 1 KDP crystals grown by (a) the traditional temperature-lowering method, (b) “point seed” technique

Doping concentration of  $\text{CaCl}_2$ :  $3200\text{ppm}$

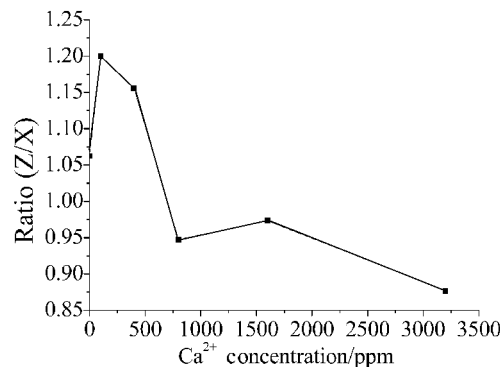


图 2 快速生长的 KDP 晶体的 Z 向与 X 向生长速度之比随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的变化曲线

Fig. 2 Dependence of growth ratio (Z/X) on  $\text{Ca}^{2+}$  concentration, KDP crystals grown by the “point seed” technique

晶体都宏观透明, 无宏观缺陷, 也不会像三价金属离子一样造成晶体楔化. 通过“点籽晶”快速生长法生长晶体时, 少量  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\leq 100\text{ppm}$ ) 存在也没有导致晶体出现宏观缺陷, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度的增大, 当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度超过  $400\text{ppm}$  时, KDP 晶体的柱面出现包藏的几率较大, 当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度达到  $3200\text{ppm}$ (图 3) 时, KDP 晶体 4 个柱面连续出现包藏, 这些包藏都出现在柱面生长区, 并且随着生长过程的进行, 包藏现象越严重, 严重影响了晶体的光学质量.

### 3.3 晶体的光学性质

#### 3.3.1 晶体的均匀性

通过对晶体进行锥光干涉分析晶体的光学均匀性发现, 通过两种方法在各种掺杂浓度下生长的 KDP 晶体都具明显的单轴特性, 并且干涉条纹分布均匀, 说明晶体具有良好的光学均匀性, 如图 4(b),(c),(d) 图中心的黑十字发生了轻微畸变, 说明掺有  $\text{Ca}^{2+}$  的 KDP 晶体以及快速生长法得到的晶体内部的结构应力比没有掺杂的 KDP 晶体大.

#### 3.3.2 晶体的透过率

图 5 示出了传统降温法和“点籽晶”快速生长

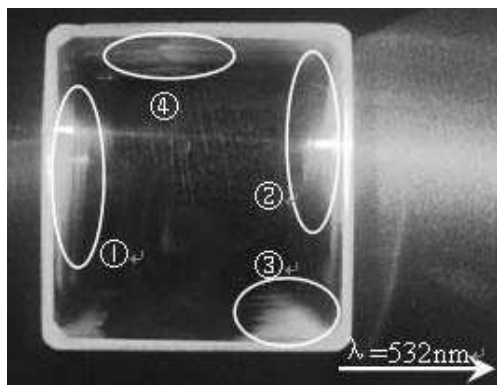
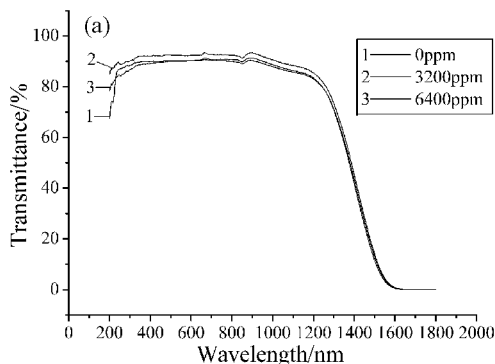


图 3  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度为  $3200\text{ppm}$  的快速生长的 KDP 晶体的 Z 切片在激光的照射下的照片

Fig. 3 KDP crystal showing clouds in 4 prism sectors when a laser beam passes through the crystal



法生长的 KDP 晶体的透过率曲线, 从图中可看出对于传统降温法生长的 KDP 晶体, 整个透过波段, 其透过率随掺杂浓度的变化并不明显; 对于“点籽晶”快速生长法生长的晶体, 在紫外透过波段 KDP 晶体的透过率随  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度的增加呈下降趋势.

### 3.4 晶体中的散射颗粒

利用超显微技术, 观测了晶体中的散射颗粒情况, 如图 6 和 7 所示, 从照片中可以看到两种方法生长的晶体中的散射颗粒的数目随  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度的增加显著增大. 在相同的掺杂浓度下, 快速生长得到的 KDP 晶体中的散射颗粒的数目要比传统降温法得到的晶体多, 散射颗粒的尺寸也要大一些. 在传统降温法得到的 KDP 晶体中, 散射颗粒的分布呈无规则的随机分布状态, 而在快速生长的晶体中, 在  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度较高时, 散射颗粒呈现出平行于柱面的链状排列.

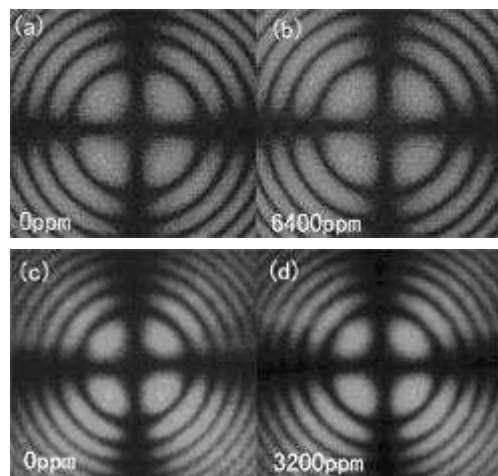


图 4 KDP 晶体 Z 切片锥光干涉图

Fig. 4 Conoscopic figures of [001] KDP crystal plate sample

(a) and (b) are KDP crystals grown by the traditional temperature-lowering method. (c) and (d) are KDP crystals grown by the “point seed” technique

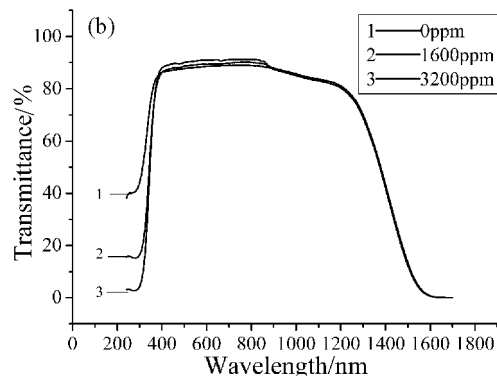


图 5 (a) 传统降温法和 (b) “点籽晶”快速生长法生长的 KDP 晶体的透过率曲线

Fig. 5 Transmission spectra of KDP crystals grown by (a) the traditional method and (b) the “point seed” technique

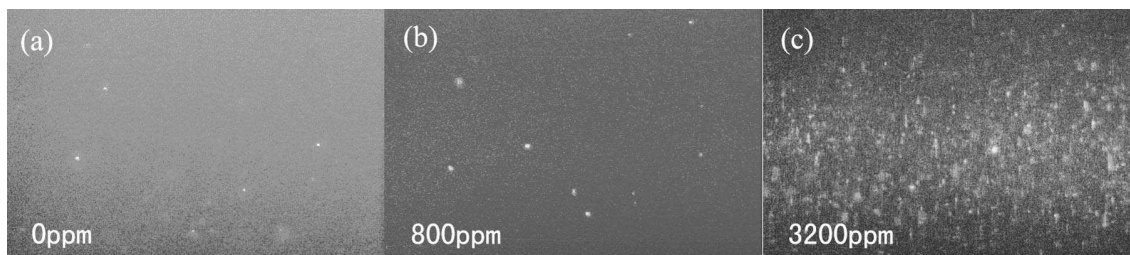


图 6 传统降温法生长晶体的散射颗粒照片

Fig. 6 Scattering particles in KDP crystal grown by traditional method

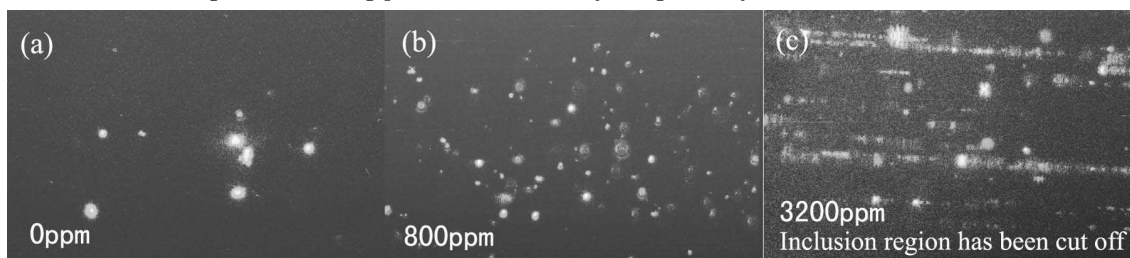


图 7 “点籽晶”快速生长法生长晶体的散射颗粒照片

Fig. 7 Scattering particles in KDP crystal grown by the “point seed” technique

#### 4 分析讨论

$\text{Ca}^{2+}$  离子对 KDP 晶体生长的影响是多方面的, 通过实验发现: 高浓度  $\text{Ca}^{2+}$  的存在会导致溶液稳定性降低; 降低 KDP 晶体的 Z 向生长速度, 增加柱面生长速度; 快速生长法生长晶体时易导致柱面产生包藏; 增加晶体中的散射颗粒; 晶体紫外透过率下降.

通过降温法生长 KDP 晶体时, 与未掺杂  $\text{Ca}^{2+}$  的 KDP 溶液相比, 掺杂浓度 ( $\geq 800\text{ppm}$ ) 较高的 KDP 溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  更接近饱和, 在后者中, 局部的瞬时的  $\text{Ca}^{2+}$  与  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  结合形成团簇的几率要比前者高很多, 可能降低 KDP 溶液的稳定性, 生长溶液中出现杂晶.

在快速生长实验中观测到锥面生长速度相对减慢, 而柱面生长速度相对加快. 我们认为是  $\text{Ca}^{2+}$  进入晶体柱面造成的结果. 对 KDP 晶体结构的研究表明, KDP 晶体 (101) 锥面是由双层正离子  $\text{K}^+$  和双层负离子  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  交替堆积而成, 锥面总是为正电荷所覆盖<sup>[8]</sup>, 柱面由正离子和负离子交替排列而成的, 暴露在表面上的始终为  $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$  的 O 带有负电荷, 所以阳离子  $\text{Ca}^{2+}$  对 KDP 的影响主要体现在柱面. T.A. Eremina 的分析表明<sup>[9]</sup>,  $\text{Ca}^{2+}$  杂质离子进入晶格时, 最有可能的位置是  $\text{K}^+$  位置,  $\text{Ca}^{2+}$  杂质离子进入晶格时, 最有可能的位置是  $\text{K}^+$  位置, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  的半径只有  $\text{K}^+$  的 2/3, 将产生晶格畸变并导致生长位错, 有利于  $\text{PO}_4^{3-}$  生长

基元的堆积, 使晶体柱面生长速度有所加快. 影响晶体生长速度的主要因素为溶液过饱和度, 低过饱和度的传统降温法生长晶体时, 柱面的生长速度很小, 富集在晶体生长界面层  $\text{Ca}^{2+}$  能及时扩散出界面层, 使  $\text{Ca}^{2+}$  对生长速度的影响表现的不明显, 当通过“点籽晶”快速生长法生长晶体时, 溶液过饱和度很高, 柱面的生长速度与锥面生长速度相当, 柱面界面层中的  $\text{Ca}^{2+}$  来不及扩散出界面层, 被柱面的  $\text{O}^{2-}$  吸附到柱面上, 使柱面生长速度加快; 锥面界面层中的  $\text{Ca}^{2+}$  由于正电荷的排斥作用富集在界面层中, 一定程度上阻碍了生长基元在锥面上的堆积. 这时  $\text{Ca}^{2+}$  对生长速度的影响才被观察到. 我们认为,  $\text{Ca}^{2+}$  进入晶格也导致了晶格应力, 使晶体内应力增大, 光学均匀性降低.

由于晶体在溶液中不断旋转, 晶棱比晶面中心更多地接触新鲜溶液,  $\text{Ca}^{2+}$  附着在晶棱附近的柱面区域的几率要比在晶面中心区域高, 由于  $\text{Ca}^{2+}$  对柱面生长速度的影响使晶棱附近柱面的生长台阶的推移速度比晶面 (100) 中心快, 这样容易在柱面形成母液包藏 (如图 3 ①②④ 区域). 通过传统降温法生长晶体时, 由于溶液的过饱和度不大, 生长台阶的推移速度比较慢, 形成的散射颗粒的大小也比较小. 当通过用“点籽晶”快速生长法生长 KDP 晶体时, 由于台阶的推移速度非常快, 缺陷一旦形成便很快被生长台阶淹没, 所以通过“点籽晶”快速生长法生长的 KDP 晶体中的散射颗粒的密度都比传统降温法得到的 KDP 晶体的大, 在散射颗粒的尺寸上, 前者也要大一些.

$\text{Ca}^{2+}$  附着在 KDP 晶体柱面上, 随着生长过程的进行, 杂质离子  $\text{Ca}^{2+}$  不可避免地进入到晶体中, 造成局部晶格畸变, 使该区域的折射率与晶体的折射率不同, 形成散射颗粒. 随着  $\text{Ca}^{2+}$  掺杂浓度的增大,  $\text{Ca}^{2+}$  进入晶格的几率也增大, 散射颗粒的密度增大. 当散射颗粒的密度大到一定程度时, 宏观上表现为包藏区域. 由图 3 的③区域可以看出, 包藏由晶棱向晶面中心逐渐减弱, 我们认为这是由于晶棱附近的柱面区域更多的接触新鲜的生长溶液, 同时也吸附了更多的  $\text{Ca}^{2+}$ , 使散射颗粒的密度由晶棱向柱面中心减小的结果.

$\text{Ca}^{2+}$  对传统降温法生长的 KDP 晶体的透过率没有明显的影响,  $\text{Ca}^{2+}$  对快速生长的 KDP 晶体的透过性能的影响表现为近紫外吸收增大, 具体原因有待于进一步的研究.

## 5 结论

通过研究发现生长过程中存在的  $\text{Ca}^{2+}$  对 KDP 晶体生长习性和光学性质产生一定的影响.  $\text{Ca}^{2+}$  浓度低时, 溶液的稳定性变化不大, 当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度较高 ( $\geq 800\text{ppm}$ ) 时, 溶液稳定性有所降低. 对于两

种方法生长的 KDP 晶体, KDP 晶体中的散射颗粒数目随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加而增多.  $\text{Ca}^{2+}$  的存在还能导致快速生长法得到的晶体的紫外波段透过率降低, 晶体柱面产生包藏等缺陷. 因此在 KDP 晶体生长过程中应控制  $\text{Ca}^{2+}$  杂质浓度在适当的范围内.

## 参考文献

- [1] 刘冰, 王圣来, 房昌水, 等 (LIU Bing, *et al*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (1): 22–28.
- [2] Sangwal K. *Prog. Crystal Growth and Charact*, 1996, **32**: 3–43.
- [3] Rashkovich L N, Kronskey N V. *J. Crystal Growth*, 1997, **182**: 434–441.
- [4] Loiacono G M, Zola J J, Kostecky G. *J. Crystal Growth*, 1982, **58**: 495–499.
- [5] 高樟寿, 王灿, 李毅平, 等. 人工晶体学报, 1994, **23** (3–4): 52–55.
- [6] 孙洵, 傅有君, 高樟寿, 等. 科学通报, 2002, **46** (3): 251–253.
- [7] 王圣来. 博士学位论文. 济南: 山东大学, 2000.
- [8] De Vries S A, Vling E, Goedtkindt P, *et al*. In: Abstracts of ICCG'12. Israel: Jerusalem, 1998. 143.
- [9] Eremina T A, Kuznetsov V A, Okhrimenko T M, *et al*. *J. Crystal Growth*, 2005, **273**: 577–585.