

文章编号: 1000-324X(2006)01-0022-07

KDP 晶体柱面生长速率实时测量研究

刘 冰, 王圣来, 房昌水, 顾庆天, 孙 洵, 李毅平

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘 要: KDP 晶体生长速率高精度地实时测量有助于研究各种因素对晶体生长的影响。本文用激光偏振干涉法实现了对 KDP 晶体柱面生长速率和死区的实时测量, 精度达到 $0.01\mu\text{m}/\text{min}$ 。籽晶尺寸等实验条件影响测量的结果, 小尺寸 (约 $2\text{mm}\times 2\text{mm}$) 的晶体更有利于死区的表征, 溶解阶段造成的晶体表面位错坑是出现干扰测量的“异常”现象的根源。

关 键 词: KDP 晶体; 死区; 生长速率; 实时测量

中图分类号: O795 **文献标识码:** A

1 引言

KDP(KH_2PO_4) 晶体作为大功率激光系统的首选倍频材料, 在惯性约束核聚变 (ICF) 中的应用不但要求具有优良的光学性能而且需要特大口径的晶体, 因此, 如何在保证激光核聚变对大截面 KDP 晶体光学质量要求的前提下, 缩短生长周期以快速生长出大尺寸的 KDP 晶体是近年来的研究热点^[1~3]。

KDP 晶体的光学性能可以通过测量透过率、抗光伤阈值和消光比等光学参量来衡量, 对 KDP 晶体生长速率的测量也需要一种精确和定量的手段。一般说来, 晶体生长速度随过饱和度的增大而增大, 同时受生长条件如温度、杂质和 pH 值等的影响。但是 KDP 晶体存在生长的过饱和度死区^[4], 即生长速率为零的过饱和度区间, 晶体只有在过饱和度超过这一区间才生长, 这一区间的大小与生长条件特别是杂质的浓度和种类有关。因此, 实现 KDP 晶体生长速率的实时测量不仅可以为研究各种因素对 KDP 晶体生长的影响提供定量依据, 而且对原料鉴别, 对大尺寸高质量 KDP 晶体的生长研究具有重要的指导意义, 也有利于了解 KDP 晶体生长的动力学机制。

晶体生长速率的测量主要采用光学技术进行^[5~10], 如同步辐射 X 射线形貌法、原子力显微镜法、相衬干涉显微镜法、激光衍射法和激光偏振干涉法等。相比而言, 激光偏振干涉法具有抗干扰性强和测量精度高的优点^[10]。S.K.Sharma 等人用此法研究了 pH 值和过饱和度对晶体生长速率的影响^[11]; V.I.Bredikhin 等人用此法研究了 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 及过饱和度对生长速率和死区的影响^[12]。本文拟用激光偏振干涉法实时测量 KDP 的晶体柱面生长速率, 研究在溶液自然对流的情况下, 晶体尺寸等因素对晶体柱面生长死区和速率测量的影响。

收稿日期: 2004-12-20, 收到修改稿日期: 2005-02-02

基金项目: 国家“863”惯性约束核聚变领域资助 (59823003); 山东大学青年科学基金, 山东省博士基金

作者简介: 刘 冰 (1981-), 男, 硕士研究生。E-mail: bingliu@mail.sdu.edu.cn

2 实验

2.1 实验原理^[13]

KDP 晶体为负光轴晶, 光轴沿晶体 (001) 方向, 当一束线偏振光沿 (100) 方向穿过晶体时, 由于双折射的作用, 入射光被分解为初位相相同、振动方向互相垂直、折射率不等的两束线偏振光 (o 光和 e 光), 其中 e 光平行于光轴方向振动, o 光垂直于光轴方向振动, 折射率分别为 n_e 和 n_o , 如图 1 所示. 穿过晶体后, 两束光的位相差为:

$$\delta = 2\pi\Delta n \cdot d/\lambda = 2\pi(n_e - n_o)d/\lambda \quad (1)$$

式中 d 为晶体柱面厚度, λ 为波长.

若两束光穿过另一检偏器, 发生干涉. 令入射光的偏振方向与光轴方向的夹角为 α , 和检偏器的夹角为 θ , 振幅为 E_0 , 则干涉光强为

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos \delta \quad (2)$$

$$\text{其中: } I_1 = [E_0 \sin \alpha \sin(\alpha - \theta)]^2, I_2 = [E_0 \cos \alpha \cos(\alpha - \theta)]^2 \quad (3)$$

根据 (1)(2)(3), 干涉光的相对光强为

$$I/I_0 = \cos^2 \theta - \sin 2\alpha \sin 2(\alpha - \theta) \sin^2(\pi \Delta n \cdot d/\lambda) \quad (4)$$

令 $\theta = 90^\circ$, $\alpha = 45^\circ$, 得到

$$I/I_0 = \sin^2(\pi \Delta n \cdot d/\lambda) \quad (5)$$

可见, 相对光强只随晶体沿 (100) 方向的厚度 d 的改变而变化, 又因晶体的柱面生长速率为

$$R = \Delta d/2\Delta t \quad (6)$$

所以只需测得 I/I_0 随时间的变化, 即可得到晶体的生长速率.

2.2 实验装置

激光偏振干涉技术测量生长速率的实验装置如图 2 所示, 该装置由激光偏振干涉系统、晶体生长系统和数据采集系统三部分组成.

激光偏振干涉系统中, 采用波长 632.8nm 的 He-Ne 激光器作光源, 起偏器使光束沿水平方向 45° 偏振, 分光镜分出一束光作参考光, 长焦距透镜的焦点位于实验晶体中心, 用以减小入射光束的宽度使光束更集中. KDP 晶体 z 向竖直放置, 光线垂直于柱面穿过, 检偏器和起偏器的偏振方向正交. 为避免外界光强变化的干扰, 激光偏振干涉系统和晶体生长系统都封闭在不透光的黑箱中.

晶体生长系统包括晶体生长槽和恒温槽. 晶体生长槽由两层玻璃组成, 夹层中的循环水可实现对生长溶液温度的控制, 晶体生长槽通过两根橡胶管与恒温槽连接, 循环水由恒温槽提供. 恒温槽水的温度由宇光 AI-708P 可编程温度控制器来控制, 控温精度为 0.1°C . 生长槽温度由另一台宇光 AI-708P 测量, 并传送给计算机.

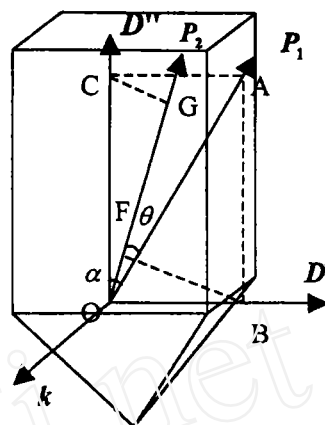


图 1 光波振动分量的分解

Fig. 1 Decomposition of light wave vibration components

D' : Vibration direction of ordinary light; D'' : Vibration direction of extraordinary light; k : Direction of transmitting light; P_1 : Direction of polarizer; P_2 : Direction of analyzer

数据采集系统包括计算机、A/D 转换器和相应软件. 参考光和信号光经光学探头转化为电信号传入 A/D 转换器后输入计算机, 计算机装有相应的软件可实时采集、处理和存储数据, 软件采样频率可调, 通常设定为 1 次 /s.

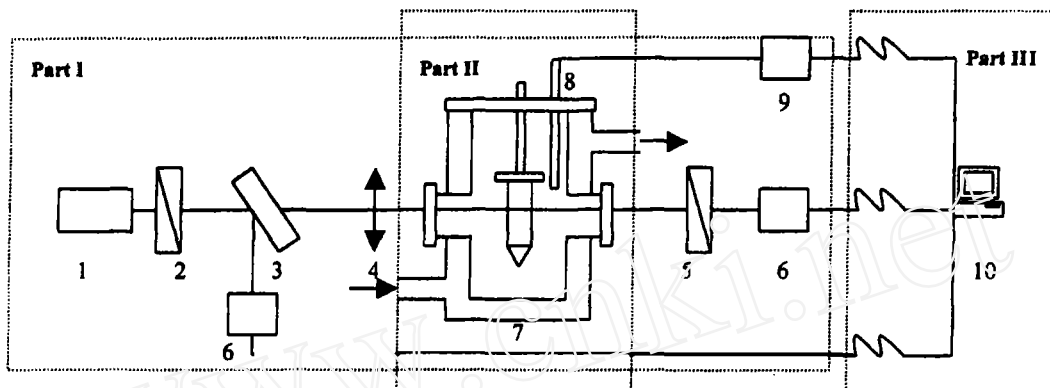


图 2 激光偏振干涉实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of the set-up for laser-polarization-interference

1: He-Ne laser; 2: Polarizer; 3: Spectroscope; 4: Lens; 5: Analyzer; 6: Photocell; 7: Crystal growth cell; 8: Thermocouple; 9: Temperature controller; 10: Computer

2.3 实验方法

实验原料选用德国生产的分析纯 KH_2PO_4 , 溶于高纯去离子水配置溶液, 并用 $0.22\mu\text{m}$ 滤膜过滤. 溶液在 80°C 下过热 24h, 于饱和点以上 1°C 加入籽晶, 线性降温进行实验, 降温速率设定为 1.5°C/h , 控温精度 0.1°C , 晶体生长在自然对流条件下进行. 降温过程中, 实时记录每一时刻的光强、温度和时间信息.

3 结果和讨论

3.1 KDP 晶体生长速率的计算

图 3 为实验测量的相对光强和温度随时间的变化曲线.

KDP 晶体柱面生长所对应的相对光强和温度随时间的变化曲线可分为四段, 如图所示.

(I) 溶解阶段, 此时溶液温度高于饱和点; 随温度的降低, 晶体不断变薄, 溶解速率逐渐减小, 曲线周期性变化, 且变疏;

(II) 死区阶段, 此时溶液温度低于饱和点, 但柱面不生长, 因而晶体厚度不变, 相对光强亦不变, 曲线表现为一条直线;

(III) 过饱和度较小时, 晶体生长速率较慢, 可以直接根据式 (5), 利用相对光强随时间的变化率得到晶体生长速率:

$$R = \frac{\Delta d}{2\Delta t} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta I}{\Delta d} \right)^{-1} \frac{\Delta I}{\Delta t} = \frac{\lambda}{4\pi \Delta n \sqrt{I'(I_0 - I')}} \frac{\Delta I}{\Delta t} \quad (7)$$

式中, I' 为 t 时刻的平均光强.

(IV) 过饱和度较大时, 相对光强是周期性变化的, 且随过饱和度的增大, 曲线变密. 根据 (5) 式, d 值每隔 $\lambda/\Delta n$ 其对应的 I/I_0 值是相同的, 因此可以利用相邻两个波峰 (或波谷) 之间的时间间隔计算生长速率, 即

$$R = \lambda/2\Delta n\Delta t \quad (8)$$

其中 Δt 为 I/I_0 周期性变化过程中相邻两个波峰 (或波谷) 所对应的时间间隔.

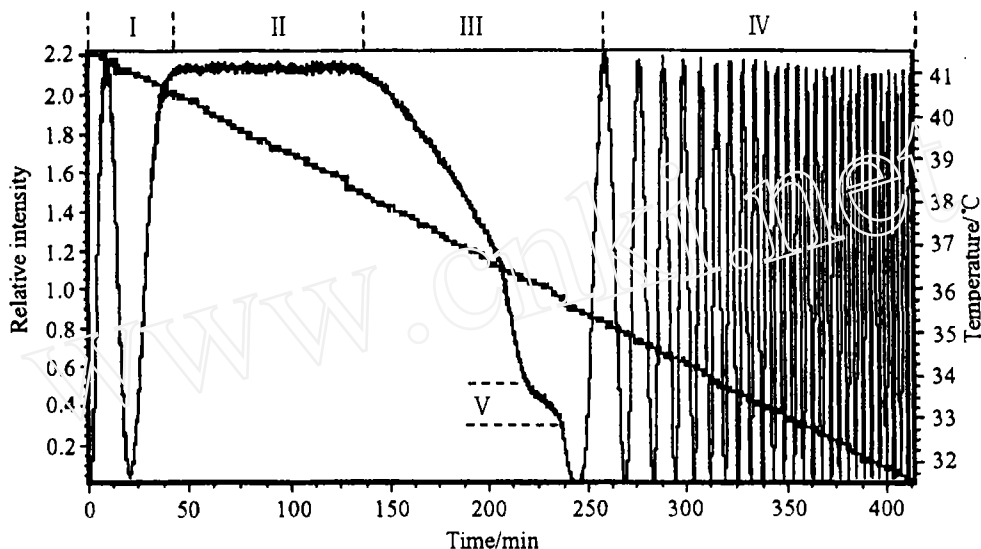


图 3 相对光强和温度随时间的变化

Fig. 3 Variation of relative intensity and temperature with time
Seed crystal dimensions: 2mm×2mm×6mm; Saturation temperature: 40.5°C;
Temperature decreasing rate: 1.5°C/h

对波长为 632.8nm 的 He-Ne 激光而言, KDP 晶体 $\langle 100 \rangle$ 方向的双折射率为 0.0706^[11]. 所以由 (7)(8) 式, 可以得到晶体生长速率随过饱和度的变化关系, 如图 4 所示.

3.2 KDP 晶体生长死区

根据 BCF 体扩散理论^[14], 对溶液生长的晶体, 生长速率符合以下规律:

(i) 当溶液的过饱和度较大时, 晶体生长速率与驱动力成线性关系, 即体扩散中的线性定律 $R = C_1\sigma$.

(ii) 当溶液的过饱和度较小时, 晶体生长速率和驱动力成抛物线关系, 即体扩散中的抛物线定律 $R = C_2\sigma^{-2}$.

从我们测得的晶体生长速率随温度的变化曲线 (图 4) 中可以看出, 在过饱和度

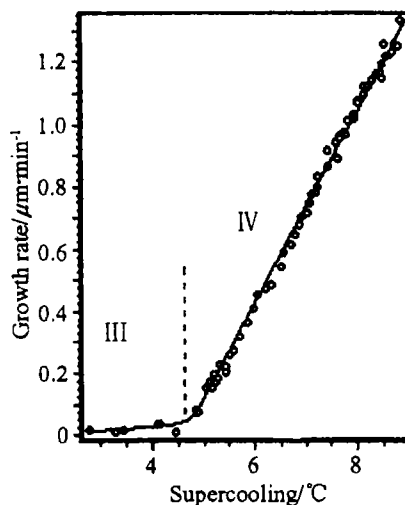


图 4 晶体 (100) 面的生长速率随过饱和度的变化

Fig. 4 Growth rate of (100) face as a function of supercooling

较小时, 晶体生长速率比较小, 速率增长较慢, 即Ⅲ区; 在过饱和度较大时, 晶体生长速率随过饱和度的增加呈线性增大, 即Ⅳ区. 两种情况下均与理论规律基本符合.

当溶液生长的过饱和度低于柱面生长的临界过饱和度时, KDP 晶体几乎不生长, 所以在相对光强随时间的变化曲线中, 死区应该表现为一条斜率接近于零的直线.

3.3 晶体尺寸对测量的影响

如何选择合适的实验条件, 较好地表现死区特征, 是该实验的关键. 实验中, 我们发现晶体尺寸是影响晶体生长死区表征的重要因素之一.

选取截面尺寸分别为 $18\text{mm} \times 18\text{mm}$ 、 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ 、 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的晶体进行对比实验, 其他实验条件相同, 溶液饱和点 40.5°C , 降温速度 $1.5^\circ\text{C}/\text{h}$, 降温区间为 $42 \sim 35^\circ\text{C}$, 结果如图 5 所示.

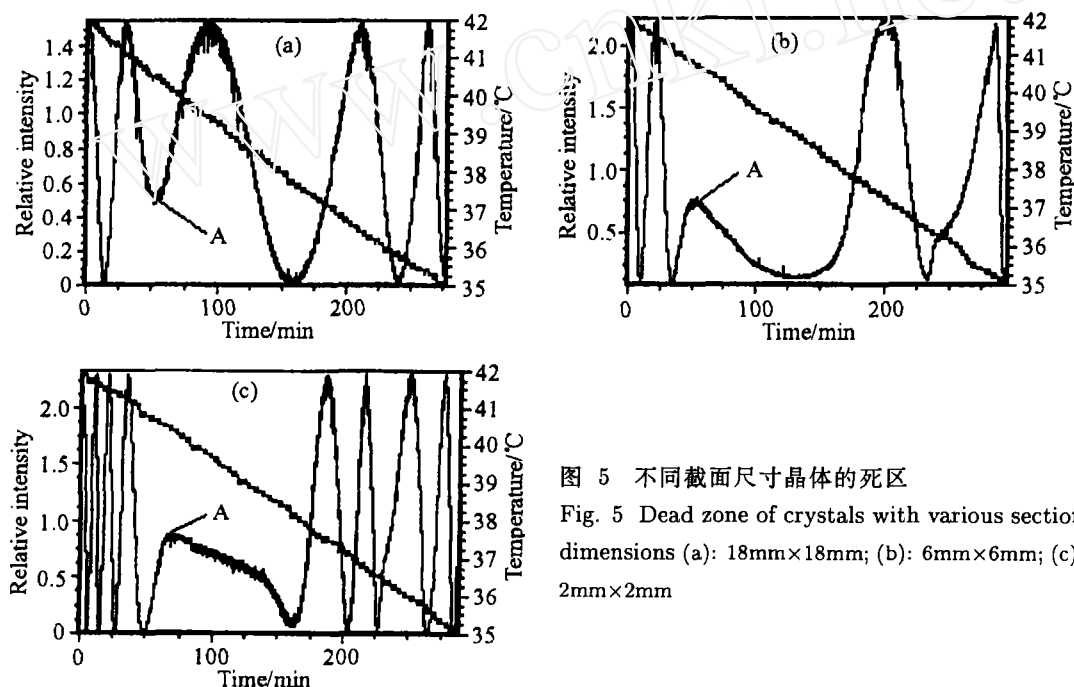


图 5 不同截面尺寸晶体的死区

Fig. 5 Dead zone of crystals with various section dimensions (a): $18\text{mm} \times 18\text{mm}$; (b): $6\text{mm} \times 6\text{mm}$; (c): $2\text{mm} \times 2\text{mm}$

结果显示, 对于 $18\text{mm} \times 18\text{mm}$ 的晶体, 温度降至饱和点 40.5°C 时, 相对光强变化趋势突然由减小变为增加 (见拐点 A), 表明晶体厚度由减小变为增加, 即晶体由溶解阶段直接进入生长阶段, 无法观察到生长死区. 而减小选用籽晶的尺寸, 特别是尺寸减至 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 截面时, 则逐渐能够观察到死区与生长区的分界. 可见, 晶体尺寸越小, 越有利于死区特征的表现. 具体原因有待于进一步研究.

3.4 生长速率测量的“异常”现象

在死区以外的晶体生长区, 测量过程中会观察到以下几种“异常”现象:

(1) 在死区之后出现第二个生长缓慢的“死区”, 如图 3 中 V 区所示.

(2) 在紧随死区之后, 偶尔会出现相对光强曲线振幅较大幅度的波动现象, 而且该过程往往伴随着生长速率变化趋势的波动现象. 如图 6, 在振幅波动区间, 生长速率随过饱和度的增加先增大后减小, 而当振幅恢复正常后, 生长速率恢复为随过饱和度的增大而逐渐增大.

我们认为, 出现以上“异常”现象可能是由晶体表面溶解蚀坑的恢复引起的. 溶解阶段晶体表面会形成多个位错坑, 当温度降至饱和点以下, 晶体开始生长时会先将其填平, 表面恢复平整后, 生长速率变慢, 这一过程不需要高的过饱和度. 若激光未经过位错坑出现的位置, 则表现为相对光强变化放慢, 即图 3 中的“第二死区”; 而若光线恰好穿过包含位错坑的位置时, 位错坑造成的晶体表面高低不平会引起散射削弱光强, 使光强振幅减小, 振幅被削弱的程度会因位错坑的位置和大小而有所不同, 当位错坑被填平时, 光强的振幅随之逐渐恢复正常, 这表现为图 6 中的振幅波动. 同时, 位错坑处的不平整有效地降低了该位置成核的表面能位垒, 故位错坑处的生长速率应高于同过饱和度下其他位置的生长速率 (见图 6(b) 中的波峰). 振幅恢复正常的区域表明该处位错坑已被填平, 生长速率恢复正常, 即随过饱和度的增加线性增大.

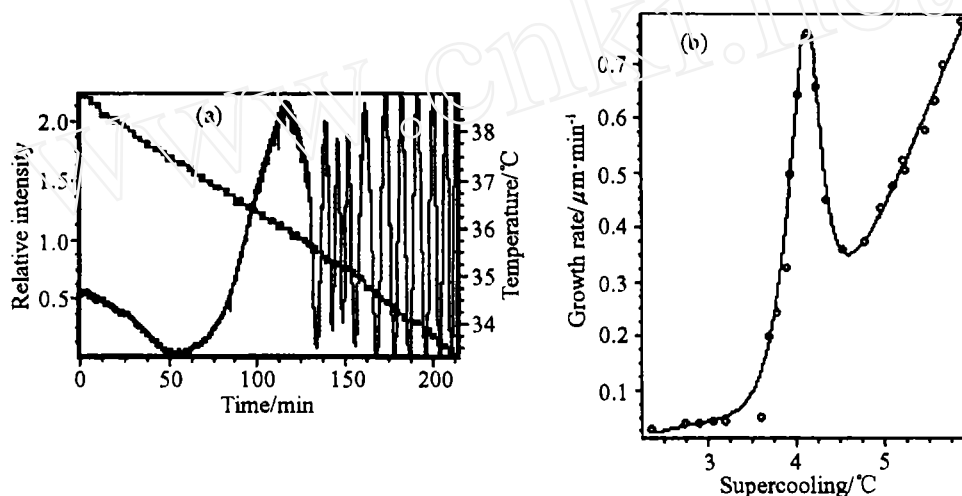


图 6 光强振幅和生长速率变化趋势的波动现象, (a) 相对光强和温度随时间的变化曲线和 (b) 生长速率随过饱和度的变化关系

Fig. 6 Phenomena of fluctuation of light intensity and change trend of growth rate, (a) variation of relative intensity and temperature with time, (b) growth rate as a function of supercooling

“第二死区”、振幅波动及生长速率变化趋势的波动等“异常”现象直接影响着晶体生长速率测量的准确性及数据的有效性. 因此可以采取一些措施, 如缩短溶液在饱和点以上的的时间, 直接从饱和点以下降温测量, 或采用升温的方式测量, 可能削弱甚至避免这些“异常”.

4 结论

实验证明, 利用激光偏振干涉法可以实现对 KDP 晶体柱面生长速率和死区的实时测量. 选择合适的实验条件是实验成功的关键. 我们认为, 小尺寸晶体有利于死区的表征及生长速率的测量; 溶解阶段造成的位错坑是出现干扰测量的“异常”现象的根源. 利用激光偏振干涉法对晶体生长速率和死区的实时测量为研究各种因素对 KDP 晶体生长的影响及研究晶体生长动力学理论提供了一种有力的手段.

参考文献

- [1] Bredikhin V I, Galushkina G L, Kuznetsov S P. *J. Crystal Growth*, 2000, **219**: 83-90.
- [2] Alexandru V I, Antohe S. *J. Crystal Growth*, 2003, **258**: 149-157.
- [3] Zaitsevaa N, Carmana L, Smolskyb I. *J. Crystal Growth*, 2002, **241**: 363-373.
- [4] Rashkovich L N, Kronskey N V. *J. Crystal Growth*, 1997, **182**: 434-441.
- [5] Dam B, Bennema P, Van Enckevort W J P. *J. Crystal Growth*, 1986, **74**: 118.
- [6] Van Enckevort W J P. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 1984, **9**: 1-50.
- [7] Ristic R I, Sherwood J N, Wojciechowski K. *J. Crystal Growth*, 1994, **144**: 87.
- [8] Ristic R I, Shekunov B, Sherwood J N. *J. Crystal Growth*, 1996, **160**: 330.
- [9] Zikic A M, Ristic R I, Sherwood J N. *J. Crystal Growth*, 1996, **158**: 550-567.
- [10] Sunagawa I, Tsukamoto K, Maiwa K, et al. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, 1995, **30**: 153.
- [11] Sharma S K, Verma Sunil, Shrivastava B B, et al. *J. Crystal Growth*, 2002, **244**: 342-348.
- [12] Bredikhin V I, Ershow V P, Korolikhin V V, et al. *J. Crystal Growth*, 1987, **84**: 509-514.
- [13] 肖定全, 王 民, 编著. 晶体物理学, 四川: 四川大学出版社, 1999. 142-143.
- [14] 张克从, 张乐湛. 晶体生长科学与技术(上册). 北京: 科学出版社, 1997. 119-121.

In Situ Measurement of the Prismatic Faces Growth Rate of KDP Crystal

LIU Bing, WANG Sheng-Lai, FANG Chang-Shui, GU Qing-Tian, SUN Xun, LI Yi-Ping
(State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: The measurement of KDP crystal growth rate is helpful to study on the effect of various factors on the growth of KDP crystal. *In situ* precise measurement of crystal growth rate and dead zone of KDP prismatic faces was achieved by using laser-polarization-interference technique. The experiment result is affected by various conditions such as crystal dimensions. It is found that the seed crystal of small dimensions is in favor of token on the dead zone. The dislocation etch pits produced when the solution temperature is higher than supersaturation point are considered to cause the abnormal phenomena disturbing the measurement.

Key words KDP; dead zone; growth rate; *in situ* measurement