

添加剂 DTPA 对 KDP 晶体快速生长及性能的影响研究

朱胜军, 王圣来, 丁建旭, 刘光霞, 孙 云, 刘文洁

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 在添加 1×10^{-4} (mol/mol KDP) 二乙烯三胺五乙酸(DTPA)的溶液中, 利用“点籽晶”快速生长法生长了 KDP 晶体. 实验发现, 添加少量 DTPA 即可使不同饱和温度下的 KDP 生长溶液的亚稳区宽度均得到提高. 利用激光偏振干涉装置研究了不同浓度的 DTPA 对 KDP 晶体(100)面生长动力学的影响. 发现随 DTPA 掺杂量增加, 临界过饱和度(死区)一直降低, 生长速度则是先增加经过一个最大值后减小. 表征了晶体的光学透过率和晶体内部的杂质金属离子含量, 发现掺杂 1×10^{-4} (mol/mol) DTPA 大幅提高了快速生长的 KDP 晶体在紫外区的透过率, 并有效地减少了进入晶体内部的杂质金属离子含量.

关 键 词: KDP 晶体; 快速生长; 添加剂; 生长动力学; 透过率

中图分类号: O781

文献标识码: A

Effect of DTPA on Rapid Growth and Performance of KDP Crystal

ZHU Sheng-Jun, WANG Sheng-Lai, DING Jian-Xu, LIU Guang-Xia, SUN Yun, LIU Wen-Jie

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

Abstract: KDP crystals were grown by “point seed” rapid growth method in the presence of 1×10^{-4} (mol/mol KDP) diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA). Metastable zone width of the solutions with different saturation temperatures were extended by adding a small amount of DTPA. The influence of different concentrations of DTPA on the growth kinetics of (100) face of KDP crystal was studied by laser polarization interference technique. With the DTPA concentration increasing, the critical supersaturation (dead zone) was decreased continually, but the growth rate was firstly increased and then decreased, passing through a maximum. The UV-Vis transmission spectra and impurity content of main metal ions in the crystal were characterized as well. The results showed that the optical transmittance in the UV region was enhanced significantly and the impurity content of main metal ions in the crystal was reduced effectively by the addition of 1×10^{-4} (mol/mol) DTPA.

Key words: KDP crystal; rapid growth; additive; growth kinetics; optical transmittance

大尺寸、高质量的 KDP 晶体材料是目前唯一可用于惯性约束核聚变工程的非线性光学材料^[1]. 传统方法生长大截面 KDP 晶体生长速度很慢, Z 方向平均每天只能生长 1~2 mm, 生长周期长, 风险高. 因此在保证晶体光学质量的前提下, 尽可能提高晶

体生长速度已是 KDP 晶体生长工作者急需解决的问题^[2-3].

点籽晶全方位快速生长技术的运用使 KDP 晶体的生长速度提高了一个数量级, 大大缩短了生长周期, 降低了成本, 快速生长已成为现在 KDP 晶体

收稿日期: 2011-05-09; 收到修改稿日期: 2011-06-29

基金项目: 国家自然科学基金(50721002) National Natural Science Foundation of China (50721002)

作者简介: 朱胜军(1987-), 男, 硕士研究生. E-mail: zhushengjun120623@126.com

通讯作者: 王圣来, 教授. E-mail: slwang67@sdu.edu.cn

生长的关键技术和研究热点^[3-4]。但是快速生长是在高过饱和度下进行,比传统生长更容易受到生长溶液中杂质离子的影响^[5-10],尤其是一些高价金属离子如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 等会诱发溶液二次成核,使溶液稳定性下降,导致晶体生长无法进行^[5];阻碍台阶运动,降低晶体生长速度^[6];会使晶体光学性能降低^[7-8]。因此研究如何消除杂质金属离子对 KDP 晶体快速生长和性能的不利影响具有重要意义。

近年来添加剂对晶体生长和性能的调节作用得到了广泛研究,在生长溶液中加入某些特定添加剂可以抑制甚至消除杂质金属离子对晶体的不利影响,对溶液稳定性,生长动力学以及光学性能都有显著改变^[11-15]。例如福建物构所李国辉等^[11]利用 1wt% SSA 作为添加剂扩展了 KDP 晶体的亚稳区宽度;Kuznetsov 等^[12]掺入 5 μmol EDTA 使 KDP 晶体柱面生长速度提高了 8 倍,锥面速度提高 1 倍;郑国宗等^[13]利用 NTA(氨三乙酸)作为添加剂,提高了 KDP 晶体在紫外波段的透过率。因此寻找新型有效的添加剂,消除杂质金属离子对 KDP 晶体的生长和性能的不利影响,对实现又好又快地生长 KDP 晶体具有重要意义。

本工作测量了添加少量 DTPA 的 KDP 溶液在不同饱和温度下的亚稳区宽度;利用激光干涉系统,研究了不同的 DTPA 掺杂浓度对 KDP 晶体(100)面生长动力学的影响;利用“点籽晶”快速生长技术,在掺杂 1×10^{-4} (mol/mol) DTPA 的溶液中生长了 KDP 晶体,测量了晶体的光学透过率和晶体内部杂质金属离子含量,并与未掺杂的 KDP 晶体进行了对比。

1 实验

1.1 实验原料

实验所用原料为德国 Merck 公司生产的高纯 KH_2PO_4 ,高纯去离子水(电阻率 $\geq 17.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$),添加剂 DTPA 为 GR 级试剂。

1.2 亚稳区宽度测量

分别配置不同饱和温度(50℃、60℃、70℃)下掺杂了 1×10^{-4} (mol/mol KDP) DTPA 和未掺杂的 KDP 饱和溶液,完全溶解后用 0.22 μm 滤膜过滤,放入快速生长装置后密封好,在 80℃ 过热 24 h 后,以 3 °C/h 速率降温,记录溶液中出现第一块微晶时的温度。所有试验均采用 FP21 自动控制水浴温度,控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,转速为 77 r/min。

1.3 临界过饱和度和生长速度测量

配制不同 DTPA 掺杂浓度的 KDP 溶液,利用激

光偏振干涉实验装置实时测量 KDP 晶体(100)面生长的临界过饱和度(死区)和生长速度^[16]。激光源为 532 nm 的 Nd:YAG 激光器,溶液饱和温度为 50.2℃。过饱和度由以下公式得到^[17],

$$\sigma = \ln(c/c_0)$$

$$c = 10.68 + 0.3616T \pm 0.04 (\text{g}/100\text{g 溶液}).$$

1.4 晶体生长

晶体采用点籽晶快速生长法生长^[3],籽晶为 Z 切 6 mm×6 mm×5 mm 的 KDP 晶片。分别配置饱和温度均为 55℃ 的掺杂 1×10^{-4} (mol/mol) DTPA 和未掺杂的 KDP 饱和溶液,完全溶解后用 0.22 μm 的滤膜过滤,放入快速生长装置后密封好,在 80℃ 过热 24 h,自然降温至饱和温度以上 2℃ 时去除籽晶保护装置,至低于饱和温度 1℃ 时采用曲线降温,在高过饱和度下实现晶体快速生长。生长的温度区间为 55~30℃,生长的平均速度约为 15 mm/d。

1.5 晶体性能表征

将生长的 KDP 晶体的锥/柱面生长区分别 Z 向切割成尺寸为 2 cm×2 cm×1 cm 的晶片,定向并将(001)面抛光。在室温下分别测量其透过光谱,所用仪器为 U-3500 光谱仪(HITACHI)。并利用 ICP-AES 测定了对应于透过光谱测试部位的锥/柱面生长区中主要的杂质金属离子含量。

2 结果与讨论

2.1 溶液稳定性

亚稳区宽度是衡量溶液稳定性的重要指标,亚稳区宽度越大,溶液越稳定^[11,14]。图 1 是 KDP 溶液的亚稳区宽度示意图,从图中可以看出,随着 KDP 溶液饱和温度的降低,溶液的亚稳区宽度增大;溶液在快速生长装置搅拌条件下,有无籽晶对溶液亚稳区宽度影响不大。掺杂 1×10^{-4} DTPA 有效地提高了 KDP 生长溶液在各个实验温度下的亚稳区宽度,且对有无籽晶的情况都有作用。

2.2 生长动力学

激光偏振实验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。实验中激光偏振干涉系统和晶体生长系统都封闭在暗箱中以避免外界光强变化的干扰^[16]。

图 2(a)显示了不同 DTPA 掺杂浓度下, KDP 晶体(100)面生长的临界过饱和度(即死区)。由图 2(a)可以看出,当 DTPA 掺杂浓度小于 2×10^{-4} (mol/mol) 时,临界过饱和度随 DTPA 掺杂浓度增加而快速近似线性的降低,当 DTPA 掺杂浓度大于 2×10^{-4} (mol/mol)

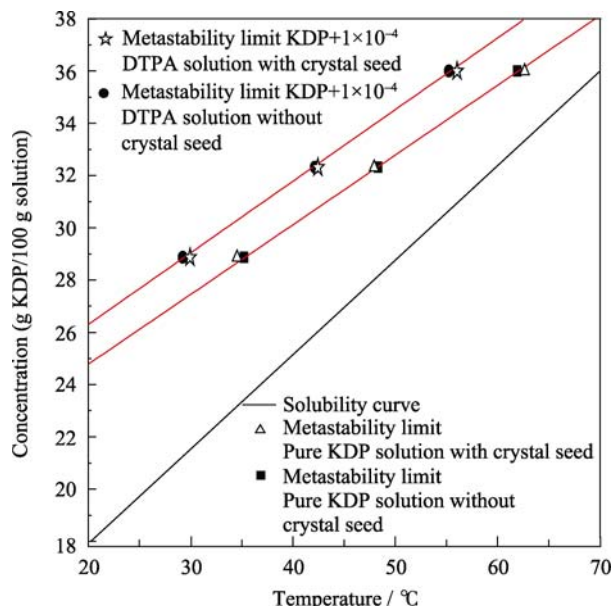


图1 纯 KDP 和掺杂 DTPA 的 KDP 溶液的亚稳区宽度
Fig. 1 Metastability limit curves of pure and DTPA-added KDP solution

时, 临界过饱和度随 DTPA 掺杂浓度的增加而降低的速度减缓, 至 1×10^{-3} (mol/mol) 时, 临界过饱和度值已很小, 几乎不再变化。

图2(b)显示了不同DTPA掺杂浓度下KDP晶体(100)面生长速度随过饱和度的变化关系。如图所示, 当DTPA掺杂浓度小于 1×10^{-4} (mol/mol) 时, 在测试的过饱和度范围内, (100)面生长速度随DTPA掺杂浓度的增加都有显著的提高; 当DTPA掺杂浓度大于 1×10^{-4} (mol/mol) 时, 在较低过饱和度下 ($\sigma \leq 0.015$), (100)面生长速度随DTPA掺杂浓度的增加继续提高, 但提高的幅度不大, 但是在较高过饱和度下 ($\sigma \geq 0.025$), (100)面生长速度随DTPA掺杂浓度的增加而显著降低。

2.3 光学透过率

图3为快速生长的KDP晶体照片, 晶体透明无宏观缺陷, 尺寸约为 $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 。

点籽晶快速生长法生长的KDP晶体, 在晶体的不同生长区域, 其光学性能会有很大的不同^[1,3], 实验对测试样品依照晶体不同部位进行了划分选取。样品选取如图4所示, 1—靠近锥帽的中心区域, 代表锥面生长区部分; 2—靠近棱边的边缘区域, 代表柱面生长区部分。

图5为快速生长的KDP晶体的锥/柱面生长区的光学透过率曲线, 由图5可以看出: 快速生长的KDP晶体, 无论是锥面生长区还是柱面生长区, 在可见光波段均有很高的透过率, 且相差不大; 但在紫外波段, 柱面生长区的透过率急剧降低, 与锥面

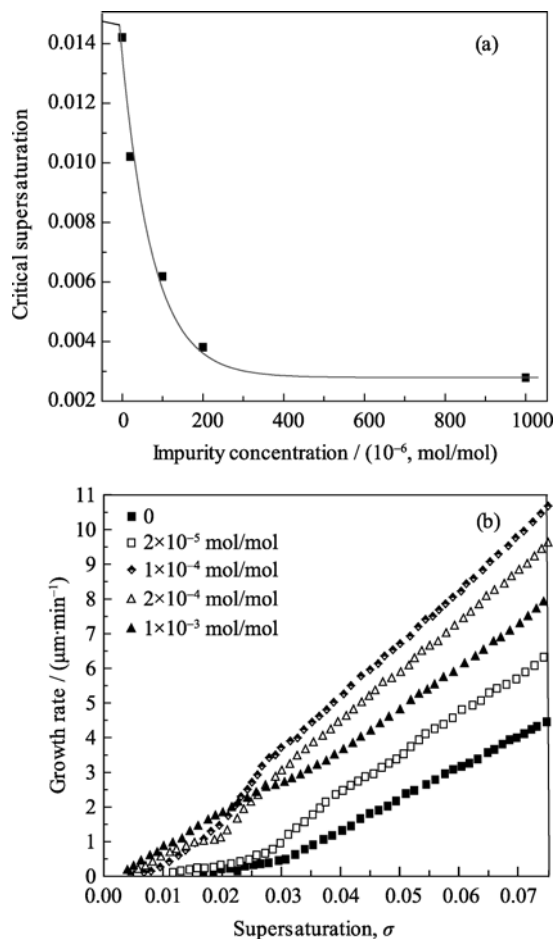


图2 不同 DTPA 掺杂浓度下 KDP 晶体(100)面(a)生长的临界过饱和度和(b)生长速度
Fig. 2 (a) Critical supersaturation of (100) face and (b) dependence of growth rate of (100) face on supersaturation of KDP crystal with different concentrations of DTPA

生长区透过率相差较大。掺杂 1×10^{-4} (mol/mol) 的 DTPA 对锥面和柱面生长区的紫外透过率都有提高, 但对柱面生长区提高的幅度更大更明显。

2.4 杂质金属离子含量

表1展示了生长KDP晶体所用的原料(高纯 KH_2PO_4)和快速生长的KDP晶体的锥/柱面生长区

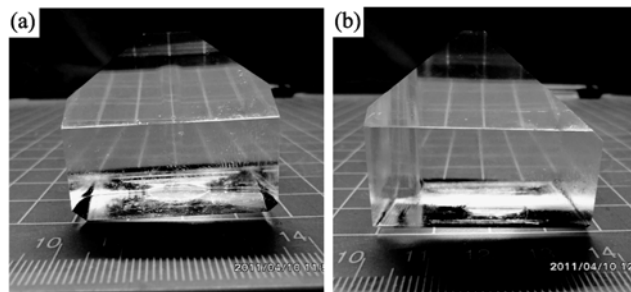


图3 (a)在未掺杂DTPA的溶液及(b)掺杂 1×10^{-4} (mol/mol) DTPA 的溶液中快速生长的KDP晶体照片

Fig. 3 Photographs of the KDP crystals grown from (a) undoped solution (b) DTPA (1×10^{-4} mol/mol)-added solution

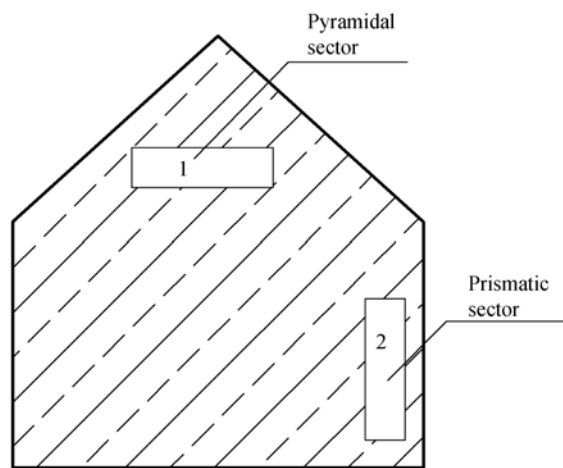


图 4 晶体内部取样位置示意图
Fig. 4 Diagram showing the samples selected in crystal

中(分别对应光学透过率测试的选取位置)所含的杂质金属离子含量的 ICP 测定结果. 从表 1 中可以看出, 生长 KDP 晶体的原料中含有多种杂质金属离子; 柱面生长区的杂质金属离子含量均比锥面生长区的高, 尤其是三价金属离子 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 在柱面生长区的含量比锥面生长区的含量高一个数量级. 添加 $1 \times 10^{-4} \text{ (mol/mol)}$ DTPA 使锥/柱面生长区的杂质金属离子含量均有所降低, 对高价金属离子的降低作用更加明显; 锥面生长区的三价金属离子 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 的含量降低到未掺杂前含量的一半左右; 柱面生长区降低的幅度更大.

2.5 讨论

影响溶液稳定性的因素比较复杂, 热处理的温度和时间, 外加能量以及是否对溶液进行过滤等都对溶液稳定性有影响^[18-19]. 溶液中杂质离子同样对溶液稳定性有影响, 二次成核的发生需要系统越过一个临界势垒, 这个临界势垒可由热力学公式^[19]确定,

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\alpha^3\omega^2}{3(\Delta\mu)^2} \tag{1}$$

其中, α 为分子体积, ω 为表面自由能, $\Delta\mu$ 为溶液与晶体的化学式之差.

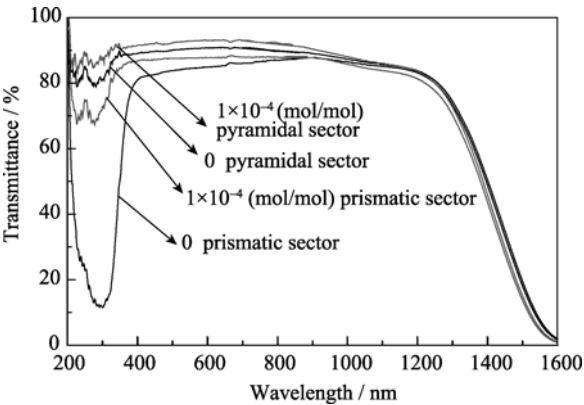


图 5 KDP 晶体的透过率曲线
Fig. 5 Transmission spectra of KDP crystals
The sample selected in crystal as shown in Fig. 4

实验使用的 KDP 原料以及配制溶液的水中, 都或多或少的存在着一些杂质离子, 像 Fe、Cr、Al、Ca、Mg 等. 这些杂质离子吸附在晶体生长表面, 改变表面自由能 ω , 根据公式(1), 这一过程有可能降低二次成核需要跨越的能量势垒 ΔG_c , 使二次成核容易发生, 从而减少溶液的亚稳区宽度, 降低溶液的稳定性. DTPA 作为一种典型的高效金属螯合剂, 能与溶液中的金属离子络合形成稳定的络合物, 降低金属离子的化学活性, 从而减少二次成核的发生几率, 增加溶液的亚稳区宽度, 提高溶液的稳定性. 籽晶与溶液稳定性的关系研究较少, 从本实验看, 有无籽晶的亚稳区宽度没有明显变化, 籽晶是否存在对溶液稳定性没有太大影响.

KDP 晶体柱面死区的大小与溶液的饱和温度和杂质离子的类型和浓度有关. 根据 Caberera-Vermilyea 模型理论^[20], 死区的存在是由于吸附在台阶上的杂质离子阻碍了基台阶的运动, 当吸附在台阶上的杂质离子的平均间距小于临界晶核的尺寸时, 台阶无法向前推移, 柱面生长速度为零. KDP 柱面带负电, 容易吸附阳离子, 尤其是高价阳离子如 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 等会明显阻碍晶体表面基本台阶的运动, 抑制 KDP 柱面生长, 使死区增大, 降低生长速度^[21-22]. 溶液中加入 DTPA 后, DTPA 与杂质金

表 1 快速生长的 KDP 晶体元素分析结果
Table 1 Element result of KDP crystals grown by rapid growth method

Sample number	Dopant concentration of DTPA/ ($\times 10^{-6}$, mol \cdot mol $^{-1}$)	Result measured by ICP / ($\times 10^{-6}$, g \cdot g $^{-1}$ KDP)					
		Fe	Cr	Al	Ca	Mg	Na
Raw material of KDP	0	3.160	0.281	2.489	5.891	0.647	14.499
Pyramidal sector	0	1.516	0.253	2.236	3.446	0.625	7.244
Prismatic sector	0	12.073	1.802	14.237	5.199	0.851	16.649
Pyramidal sector	100	0.725	0.140	1.192	2.998	0.490	5.534
Prismatic sector	100	4.219	0.423	6.913	4.557	0.639	7.929

属离子形成稳定的络合物,降低了溶液中游离态的杂质金属离子尤其是高价金属离子的含量,有效地减少了吸附在晶体表面的杂质金属离子含量,从而使死区减小,因此临界过饱和度随 DTPA 掺杂量呈线性减少的趋势,随着 DTPA 掺杂量的增加,溶液中的杂质金属离子含量逐渐达到一个最小值,死区也达到最小值,此时增加 DTPA 的含量,临界过饱和度降低也不再明显。

影响 KDP 晶体(100)面生长速度的因素比较多,溶液的饱和温度、过饱和度、搅拌速度、杂质离子种类和含量都对柱面生长速度有影响^[19]。DTPA 一方面可以络合溶液中的杂质金属离子,降低金属离子对生长台阶的阻碍作用,从而促进柱面生长速度的提高,另一方面过量的 DTPA 又会通过氢键方式吸附在柱面阻碍结晶物质向晶体生长表面处的扩散,抑制柱面生长。开始时 DTPA 的促进作用占主导地位,所以随着 DTPA 的掺杂量增加,柱面生长速度提高;随着 DTPA 掺杂量的增加,溶液中的金属离子含量逐渐降低,DTPA 对柱面生长的阻碍作用开始占主导地位,此时呈现出随 DTPA 掺杂量的增加,柱面生长速度开始回落的趋势。

KDP 晶体在紫外区的吸收主要受杂质离子的影响^[23],一般认为这种影响很大程度上与晶体中存在的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等三价金属离子有关,其原因是由于这些离子本身存在着复杂的能级,具有丰富的光谱线,因而容易在紫外区域产生强烈的吸收作用。DTPA 与金属离子的络合作用,使得进入 KDP 晶格中的 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等杂质金属离子含量大幅减少(这与表 1 所示的结果一致),从而使 KDP 晶体锥/柱面生长区在紫外波段的透过率都有所提高。KDP 锥/柱面结构的差异^[24],导致杂质金属离子更易进入 KDP 晶体柱面生长区,因此柱面生长区的紫外吸收比锥面生长区更加强烈,这也使得加入 DTPA 对柱面生长区在紫外波段吸收的影响更加明显。

3 结论

在 KDP 晶体生长溶液中添加少量 DTPA 作为一种新型添加剂,实现了 KDP 晶体的快速生长,生长速度比传统生长提高了一个数量级。添加 1×10^{-4} (mol/mol) DTPA 扩大了 KDP 溶液在各个实验温度下的亚稳区宽度,提高了溶液稳定性;显著降低了 KDP 晶体(100)面生长的临界过饱和度(即死区减小),并显著提高了(100)面的生长速度。 1×10^{-4} (mol/mol) DTPA 的掺杂,大幅提高了快速生长的 KDP 晶体在紫外区

的透过率,并有效降低了进入晶体内部的杂质金属离子含量。

参考文献:

- [1] De Yoreo J J, Burnham A K, Whitman P K. Developing KH_2PO_4 and KD_2PO_4 crystals for the world's most power laser. *International Materials Reviews*, 2002, **47**(3): 113–152.
- [2] 王波,房昌水,王圣来,等. KDP / DKDP 晶体生长的研究进展. *人工晶体学报*, 2007, **36**(2): 247–252.
- [3] Zaitseva N P, De Yoreo J J. Rapid growth of large-scale (40–55 cm) KH_2PO_4 Crystal. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **180**(2): 255–262.
- [4] Zhuang X X, Ye L W, Zheng G Z, et al. The rapid growth of large-scale KDP single crystal in brief procedure. *Journal of Crystal Growth*, 2011, **318**(1): 700–702.
- [5] 王波,王圣来,房昌水,等. Fe^{3+} 对 KDP 晶体生长影响的研究. *人工晶体学报*, 2005, **34**(2): 205–208.
- [6] Land T A, Martin T L, Sergey Potapenko, et al. Recovery of surface from impurity poisoning during crystal growth. *Nature*, 1999, **393**: 442–445.
- [7] Ding Jian-Xu, LIU Bing, Wang Sheng-Lai, et al. Effect of Cr^{3+} dopant on growth habit and optical properties of rapid grown KDP crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26**(4): 354–358.
- [8] MU Xiao-Ming, WANG Sheng-Lai, FANG Chang-Shui, et al. Effect of Ca^{2+} ions on the growth habit and optical properties of KDP crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(6): 1103–1107.
- [9] ZHANG Jian-Qin, WANG Sheng-Lai, FANG Chang-Shui, et al. Effects of anionic impurities on the light scatter in KDP crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2007, **22**(2): 268–272.
- [10] FU You-Jun, GAO Zhang-Shou, LI Yi-Ping, et al. Effects of anions on the growth habit of KDP crystals. *Journal of Inorganic Materials*, 2000, **15**(3): 409–415.
- [11] Li G H, Su G B, Zhuang X X, et al. Rapid growth of KDP crystal with new additive. *Journal of Crystal Growth*, 2004, **269**(2/3/4): 443–447.
- [12] Kuznetsov V A, Okhrimenkoand T M, Mirosława Rak. Growth promoting effect of organic impurities on growth kinetics of KAP and KDP crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1998, **193**(1/2): 164–173.
- [13] 郑国宗,张文彬,苏根博,等. 有机添加剂对 KDP 晶体生长及其光学性质的研究. *人工晶体学报*, 2008, **37**(3): 519–523.
- [14] Rajesh N P, Meera K, Srinivasan K, et al. Effect of EDTA on the

- metastable zone width of ADP. *Journal of Crystal Growth*, 2000, **213(3/4)**: 389–394.
- [15] Rajesh N P, Kannan V, Santhana P, *et al.* Optical and microhardness studies of KDP crystal growth from aqueous solution with organic additives. *Material Letters*, 2002, **52(4/5)**: 326–328.
- [16] LIU Bing, WANG Sheng-Lai, FANG Chang-Shui, *et al.* *In situ* measurement of the prismatic faces growth rate of KDP crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, **21(1)**: 22–28.
- [17] Rashkovich L N. KDP-family Single Crystals. Bristol, Adam Hiler, 1991: 19.
- [18] Masahiro Nakatsuka, Kana Fujioka, Tadashi Kanabe, *et al.* Rapid growth over 50mm/day of water-soluble KDP crystal. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **171(3/4)**: 531–537.
- [19] Zaitseva N P, Carman L. Rapid growth of KDP-type crystals. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2001, **43(1)**: 1–118.
- [20] Cabrera N, Vermilyea D A. Growth and perfection of crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 1959, **81(13)**: 3489–3490.
- [21] Owczarek I, Sangwal K. Effect of impurities on the growth of KDP crystals: On the mechanism of adsorption on (100) faces from tapering date. *Journal of Crystal Growth*, 1990, **99(1-4)**: 827–831.
- [22] Rashkovich L N, Kronshgy N V. Influence of Fe^{3+} and Al^{3+} ions on the kinetics of steps on the (100) faces of KDP. *Journal of Crystal Growth*, 1997, **182(3/4)**: 434–441.
- [23] Zaitseva N P, Smolsky I, Torres R, *et al.* The effect of impurities and supersaturation on the rapia growth of KDP crystals. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **204(4)**: 512–524.
- [24] DeVries S A, Goedtkindt P, Huisman W J, *et al.* X-ray diffraction studies of potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal sufaces. *Journal of Crystal Growth*, 1999, **205(1/2)**: 202–214.