

文章编号: 1000-324X(2006)05-1047-06

不同过饱和度下 DKDP 晶体生长和缺陷的研究

王 波, 房昌水, 孙 洵, 王圣来, 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: 过饱和度是影响 DKDP 晶体生长和质量的关键因素. 本文采用“点籽晶”快速生长技术在不同的过饱和度下从氘化程度为 75% 的溶液中生长 DKDP 晶体并选取部分样品进行同步辐射 X 射线形貌术和粉末 X 射线衍射测试. 研究了不同过饱和度下 DKDP 晶体的生长和缺陷. 实验证明, DKDP 晶体可以在 $< 4^{\circ}\text{C}$ 的过饱和度下实现快速生长, 但晶体的缺陷随着过饱和度的增大而增加.

关 键 词: DKDP 晶体; 过饱和度; 晶体生长; 缺陷

中图分类号: O734 **文献标识码:** A

1 引言

四方相磷酸二氘钾 $[\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4]$, 简称 DKDP 晶体是一种优良的电光和非线性光学晶体材料, 在许多高技术领域占有重要地位^[1,2]. 近些年来, 随着激光技术的发展, DKDP 晶体的应用日益广泛, 特别适宜在惯性约束核聚变 (ICF) 中用作电光开关和频率转换器^[3]. 目前对 DKDP 晶体的研究主要集中在两个方面, 一是提高晶体的光学均匀性; 二是在保证晶体质量的前提下, 尽可能地提高晶体的生长速度. 而过饱和度是影响晶体生长速度和光学均匀性的一个重要因素. 在 DKDP 晶体生长的过程中, 要得到较快的生长速度, 就必须设法改善晶体的生长条件, 提高过饱和溶液的稳定性, 加大生长溶液的过饱和度, 为晶体生长提供足够大的驱动力. 但是强行加大过饱和度, 又会导致晶体生长不均匀, 出现母液包藏, 降低晶体的光学质量. 因此研究过饱和度对 DKDP 晶体生长和缺陷的影响对于确定合理的晶体生长速度, 提高晶体光学均匀性具有重要意义.

本文采用“点籽晶”快速生长技术在不同的过饱和度下从氘化程度为 75% 的溶液中生长 DKDP 晶体并选取部分样品进行测试. 研究了不同过饱和度下 DKDP 晶体的生长和缺陷.

2 实验

2.1 晶体生长

DKDP 晶体的生长溶液是在接近无尘的环境中, 以一定量的 KDP 原料溶于重水, 并加入适量的高纯去离子水配制, 用 $0.22\mu\text{m}$ 的滤膜过滤. 实验用的 KDP 原料, 重水和

收稿日期: 2005-08-31, 收到修改稿日期: 2005-12-05

基金项目: 国家“863”惯性约束核聚变领域资助 (59823003); 山东优秀中青年奖励基金 (03BS079)

作者简介: 王 波 (1975-), 男, 博士研究生. 通讯联系人: 房昌水. E-mail: csfang@icm.sdu.edu.cn

高纯去离子水均与生长大口径 DKDP 晶体所用的相同. 溶液汽化程度的表达式通常为:

$$D(\%) = D(\text{mol}) / [D(\text{mol}) + H(\text{mol})]$$

DKDP 晶体采用“点籽晶”快速生长法从含氘 75% 的生长溶液中生长, 生长容器为 2500mL 的广口瓶. 籽晶为 Z 切 6mm×6mm×5mm 的 KDP 晶片, 生长方向向上, 放入籽晶架后密封好, 与生长溶液一起在 80℃ 下过热 24h, 降温至溶液饱和温度以上 2℃ 时去除籽晶密封装置, 再自然降温至饱和温度, 在低于饱和温度 0.8℃ 下使籽晶恢复 12h, 然后根据 DKDP 的溶解度曲线和设定的生长速度采用曲线降温, 在高过饱和度下实现 DKDP 晶体的快速生长, 降温速度根据具体的实验要求而定. 所有实验均采用 FP21 自动控制水浴温度, 控温精度为 ±0.02℃, 籽晶采用“正-反-正”方式旋转, 转速为 77r/min.

2.2 同步辐射 X 射线形貌术

利用 X 射线定向仪对晶体准确定向, 在距离晶体底面 20mm、平行于 (001) 晶面方向进行切割, 同步辐射白光 X 射线形貌实验所用的样品为 (001) 面薄片, 样品厚度控制在 1mm 左右, 经定向、抛光等工艺制备而成. 图 1 是测试样品在晶体中的位置示意图. 同步辐射 X 射线形貌实验是在北京正负电子对撞机同步辐射实验室 (BSRF) 的 X 射线衍射形貌站完成, 主要利用白光 X 射线形貌术即利用同步辐射的连续谱, 采用透射 Laue 几何来获得测试样品的形貌像. 图 2 是同步辐射 X 射线形貌术示意图.

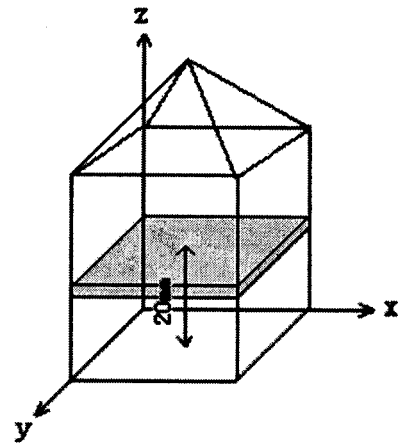


图 1 测试样品在晶体中的位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the specimen orientation related to the crystal block

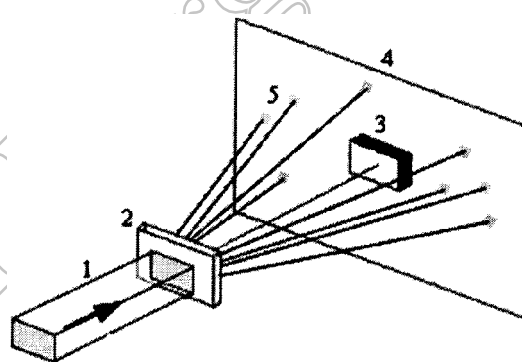


图 2 同步辐射 X 射线形貌术示意图

Fig. 2 Diagram of synchrotron radiation white beam topography

1. Continuous spectrum of synchrotron radiation;
2. Sample; 3. Diffraction center; 4. Film; 5. hkl

2.3 粉末 X 射线衍射

在室温下, 对晶体进行了粉末 X 射线衍射. 所用仪器为 D/max-rA 型 Cu 靶 X 射线衍射仪.

3 结果

3.1 过饱和度对 DKDP 晶体生长溶液的稳定性影响

DKDP 晶体生长溶液稳定性的变化可以用晶体生长过程中有无杂晶的出现和杂晶出现时间的早晚及其形状来直接表征. 表 1 列出了采用“点籽晶”法快速生长 DKDP 晶体的生长参数和生长现象. 从表 1 可以看出, 降温速度为 1℃/24h 时, 在 A 晶体的生长过程中没

有杂晶出现, 溶液稳定性较好; 降温速度增大为 $3^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ 时, 在 B 晶体的生长后期有杂晶出现, 但杂晶较小, 溶液稳定性变差; 降温速度继续增大为 $4^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ 时, 在 C 晶体的生长初期就有杂晶出现, 并且杂晶随着晶体生长而长大, 溶液稳定性最差. 由此可知, 在其他条件相同的条件下, DKDP 晶体生长溶液的稳定性是随着过饱和度的增大而逐渐降低的.

表 1 采用“点籽晶”法快速生长 DKDP 晶体的生长参数和生长现象

Table 1 DKDP crystals growth parameters and growth phenomena by the “point-seed” rapid growth method

No.	pH of solution	Saturation temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Temperature reduce rate/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{d}^{-1}$	Phenomena
A	4.2	50.2	1	Normal, No impurity crystal occurs during the process of DKDP crystal growth
B	4.2	50.0	3	Normal, Impurity crystals occur in the late of DKDP crystal growth process, but they are small
C	4.2	50.3	4	Impurity crystals occur at the beginning of DKDP crystal growth process, and they grow with DKDP crystal growth

3.2 过饱和度对 DKDP 晶体生长速度和生长形态的影响

图 3 是 A,B,C 晶体 Z 向生长速度和柱面扩展速度的关系图. 分析图 3 可知, DKDP 晶体的柱面扩展速度和 Z 向生长速度都随着过饱和度的增大而增加, 并且 Z 向生长速度都大于柱面扩展速度. 但是 Z 向生长速度和柱面扩展速度之间的差值却随着过饱和度的增加而减小, A 晶体最大, B 晶体次之, C 晶体最小. 这一点也同样反映在晶体的生长形态上. 图 4 是不同过饱和度下采用“点籽晶”法快速生长的 DKDP 晶体照片. 由图 4 可以看出不同过饱和度下 DKDP 晶体的柱面扩展是不相同的, A 晶体最小, B 晶体稍大, C 晶体最大, 而且 (001) 方向和 (100) 方向晶体尺寸的差值是不同的, A 晶体最大, B 晶体较小, C 晶体最小.

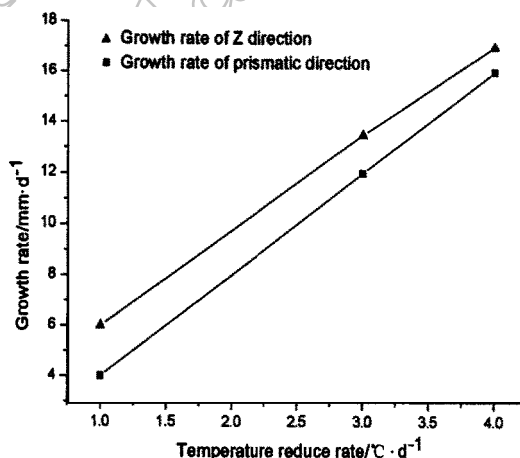


图 3 采用“点籽晶”法快速生长 DKDP 晶体时生长速度和过饱和度的关系

Fig. 3 Relation between growth rate and super-saturation as grown DKDP crystals from solutions by the “point-seed” rapid growth method

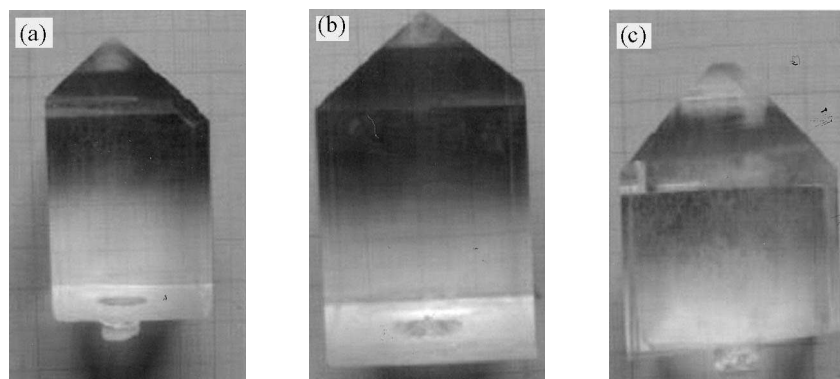


图 4 不同过饱和度下采用“点籽晶”法快速生长的 DKDP 晶体照片

Fig. 4 Photographs of DKDP crystals by the “point-seed” rapid growth method at different supersaturation

3.3 不同过饱和度下 DKDP 晶体内部缺陷的研究

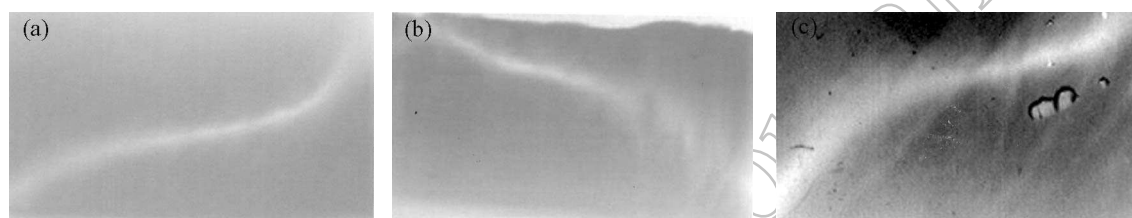


图 5 A,B,C 晶体的同步辐射白光形貌像

Fig. 5 Topographs of A, B, C crystals by synchrotron radiation white beam

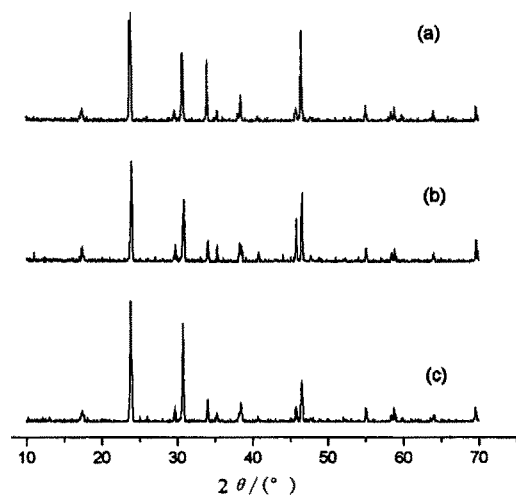


图 6 A,B,C 晶体的 X 射线粉末衍射图谱

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of A, B, C crystals

图 5 列出了 A,B,C 晶体测试样品的同步辐射白光 X 射线形貌图，图中的亮线是晶体生长的扇形界。由图 5 可以看出 A 晶体基本没有缺陷，B 晶体沿晶体生长的扇形界分布一定量的位错，C 晶体在晶体生长的扇形界周围有液相包裹体。

同时为了研究过饱和度对 DKDP 晶体结构的影响，我们还对样品做了粉末 X 射线衍射实验 (图 6)。和 KDP,DKDP 晶体的标准粉末衍射图相比，A,B,C 晶体的衍射峰的峰位基本没有变化，只是衍射峰的相对强度发生了变化，说明 A,B,C 晶体的结构和对称性并没有改变，只是各个晶面的发育和完整性受到了影响。

4 讨论

我们认为，在采用“点籽晶”法快速生长 DKDP 晶体的过程中，溶液中晶胚的分布和

结晶驱动力的变化是影响溶液稳定性的主要因素. 对溶液体系, 晶胚能够长大形成新相的临界半径 $r_k^{[4]}$ 可以表示为:

$$r_k = -2\gamma T_0 / (\Delta H \Delta T) \quad (1)$$

r_k 是 ΔT 的减函数, 即临界半径随过饱和度的增大而减小.

同时由玻兹曼分布定律^[5]可知, 在过饱和溶液中, 半径不小于临界半径 r_k 的晶胚数量 (n) 占溶液中晶胚总数量 (N) 的比例可用下式表示:

$$n/N = \exp(-\Delta G_k / RT) \quad (2)$$

式中: $\Delta G_k = 4\pi r_k^2 \cdot \gamma \cdot N/3$

合并 1, 2 式可得:

$$n/N = \exp\{-[16\pi\gamma^3/(3R\Delta H^2)][NT_0^2/(T\Delta T^2)]\}$$

n/N 是 ΔT 的增函数, 即溶液中半径不小于临界半径 r_k 的晶胚数量 (n) 占溶液中晶胚总数量 (N) 的比例随 ΔT 的增大而增大.

在晶体生长过程中, 过饱和度较小时, 临界半径大, 而 DKDP 过饱和溶液中形成的新相的晶胚十分微小 (远小于临界半径), 但其溶解度却很大, 很容易被溶于母相溶液中而不能长大, 溶液的稳定性较好; 但随着过饱和度的增加, 临界半径减小, 过饱和溶液中不小于临界半径的晶胚所占比例急剧增大, 而大于临界半径的晶胚能够长大形成杂晶, 溶液的稳定性降低; 同时晶体生长的驱动力可以表示为: $\Delta g \approx RT\sigma$ (σ 为过饱和度)^[6]. 过饱和度越大, 晶体生长的驱动力越大, 溶液中尺寸不小于临界半径的晶胚越易长大形成杂晶, 溶液的稳定性降低.

图 7 是 DKDP 晶体生长速度和溶液过饱和度的关系示意图. 由图 7 可以看出晶体的柱面生长存在一个“死区” $\sigma_d^{[7]}$ (即柱面生长的临界过饱和度) 和柱面生长的线性区临界值 σ^* . 过饱和度小于 σ_d 时, 柱面基本不生长; 过饱和度突破 σ_d 后, 柱面生长开始; 过饱和度继续增大超过 σ^* 后, 柱面生长加快. 而且过饱和度越大, 柱面生长速度越接近 Z 向生长速度. 上述解释同样可以从不同过饱和度下, A,B,C 晶体 Z 向和柱面的生长速度及二者之间的差值和晶体的生长形态的变化上得到证实.

溶液的过饱和度是液相包裹体形成的一个重要因素. 由于在不同的过饱和度条件下, 晶体的生长机制不同. 当溶液的过饱和度小于“死区”时, 晶体生长的基台阶和宏观台阶均停止运动; 高于“死区”时, 宏观台阶开始运动, 而基台阶仍然保持静止不动, 直到过饱和度进入线性区, 基台阶开始恢复运动, 但是其运动速度仍然小于宏观台阶, 这种情况下, 容易在晶体内形成液相包裹体. 并且在相当高的过饱和度条件下, 台阶的运动速度相当大. 当台阶片段受到阻碍后, 整个台阶的生长会出现明显的不均匀性, 受阻碍台阶 (受阻部分) 和未受阻碍台阶 (生长前端) 的推移速率表现出巨大的差别, 生长前端的台阶由于没有受到阻碍可以接触更多的新鲜溶液而生长更快, 而受阻部分接触到溶液的溶质含量远低于生长

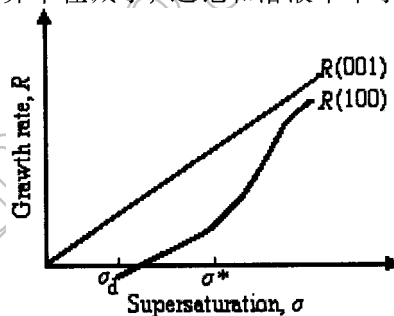


图 7 DKDP 晶体生长速率与溶液过饱和度的关系曲线

Fig. 7 Relation between the growth rate of DKDP crystal and the supersaturation of DKDP solution

σ_d is the threshold supersaturation of the growth dead zone of prismatic face

σ^* is the threshold supersaturation of the growth linear region of prismatic face

前端, 最终将受阻台阶片段前方的溶液封闭到晶体中, 形成液相包裹体. 而且随着溶液过饱和度和度增加, 整个台阶生长的不均匀性也明显加剧, 受阻部分和生长前端推移速率的差别更加巨大, 越易将受阻台阶片段前方的溶液封闭到晶体内, 形成液相包裹体 (图 5(C)).

但是过饱和度的变化并不会导致晶体结构和对称性的变化, 和 KDP, DKDP 晶体的标准粉末衍射图相比, 衍射峰相对强度的变化 (图 6) 源于 DKDP 晶体中氘 (D) 被部分氢 (H) 取代所致.

5 结论

过饱和度是影响 DKDP 晶体生长和光学均匀性的一个重要因素. 实验证明, DKDP 晶体可以在 $<4^{\circ}\text{C}$ 的过饱和度下实现快速生长, 但随着过饱和度的增加, 溶液的稳定性逐渐降低; 同时随着过饱和度的增加, 晶体的 Z 向和柱面生长速度都在增加, 但增加的快慢不同, 过饱和度进入线性区以后, 柱面扩展明显加快, 接近但始终小于 Z 向生长速度; 而且随着过饱和度的增加, 晶体生长的不均匀性明显增强, 越容易在晶体内形成液相包裹体, 增加晶体的散射. 因此选择合适的过饱和度, 对于提高晶体的生长速度和光学均匀性具有重要的意义.

致谢 同步辐射 X 射线形貌实验是在北京正负电子对撞机同步辐射实验室 (BSRF) 形貌站完成, 在此表示衷心的感谢.

参考文献

- [1] 张克从, 王希民. 非线性光学晶体材料科学. 北京: 科学出版社, 1996. 107-115.
- [2] Bespalov V I, et al. *J. Crystal Growth*, 1987, **82**: 776-778.
- [3] Fu Y J, Gao Z S, Wang S L, et al. *Crystal Research and Technology*, 2000, **35** (2): 177-184.
- [4] 陆佩文. 无机材料科学基础. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996. 260-263.
- [5] 印永嘉, 等. 物理化学简明教程. 北京: 高等教育出版社, 1992. 260-261.
- [6] 吕孟凯. 固态化学. 济南: 山东大学出版社, 1996. 4-8.
- [7] Rashkovich L N, Kronskey N V. *J. Crystal Growth*, 1997, **182**: 434-441.

Growth and Defect of DKDP Crystal at Different Supersaturation

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

Abstract: During the process of DKDP crystal growth, supersaturation is the dominating factor which greatly influence the growth and quality of DKDP single crystal. In this paper, DKDP crystal was grown from 75%-deuterated solution by the “point-seed” rapid growth method at different supersaturation. Some specimens of the crystal obtained were tested by synchrotron radiation white beam and XRD. The growth and defects of DKDP crystal at different supersaturation were studied. The results show that DKDP crystal can be grown rapidly when the supersaturation is at less than 4°C , and the defects will become more and more with the increase of supersaturation.

Key words DKDP crystal; supersaturation; crystal growth; defect