

文章编号: 1000-324X(2003)02-0289-06

## KDP 晶体包裹体的拉曼光谱研究

王圣来<sup>1</sup>, 高樟寿<sup>1</sup>, 孔勇发<sup>2</sup>, 张存洲<sup>2</sup>, 付有君<sup>1</sup>,孙 洵<sup>1</sup>, 李义平<sup>1</sup>, 曾 红<sup>1</sup>

(1. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 2. 南开大学物理学院, 天津 300071)

**摘 要:** 激光显微拉曼光谱对 KDP 晶体包裹体研究发现, 相邻锥扇界附近的球形溶液包裹体中只有水溶液, 而柱面扩展包藏和含高密度散射颗粒的 KDP 晶体都存在 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 等杂质分子. 我们推断, 柱、锥面包裹体成分的不同与晶体不同面的生长特征有关, CO<sub>2</sub> 等杂质气体分子的存在是柱面包裹体和散射颗粒形成的原因之一.

**关 键 词:** 散射颗粒; 拉曼光谱; 包裹体; KDP 晶体

**中图分类号:** TN 24 **文献标识码:** A

## 1 引言

作为一种电光和非线性光学晶体, KDP(磷酸二氢钾)晶体在惯性约束聚变(ICF)工程有重要应用, 是制作电光开关和倍频器件的首选材料<sup>[1]</sup>. 散射颗粒在晶体中的存在降低了晶体的透过率和光伤阈值, 严重影响着晶体在 ICF 工程的应用<sup>[2]</sup>. 有关 KDP 晶体中散射颗粒的形成有多种猜测<sup>[3~6]</sup>, 微小的溶液包裹体是其中的一种<sup>[5,6]</sup>. 常见的溶液包裹体大多在 1 $\mu$ m 以上, 可用光学显微镜观察到, 而散射颗粒的尺寸在 0.1 $\mu$ m 量级甚至以下, 即使是在高放大倍数下(1000 倍)用透射光也看不到, 只能用超显微技术<sup>[7]</sup>观察找到. 当光通过包含溶液包裹体的晶体时也有光散射(见图 1), 因此微小的溶液包裹体是散射颗粒的一种可能, 这也得到了 Woods 等人的支持, 他们用 Beck 线技术发现能形成 Mie 散射的颗粒的折射率比晶体小<sup>[8]</sup>. 因此, 对 KDP 晶体溶液包裹体的研究有助于理解散射颗粒的形成.

喇曼光谱可以提供有关分子基团和分子配位体结构的信息, 是红外光谱学的互补技术. 拉曼谱仪组装了光学显微系统, 可以将激光聚焦在 1 $\mu$ m<sup>2</sup> 的极小区域, 进行分子成份和结构的微区分析, 被称为激光拉曼分子探针(Laser Raman Molecular Microprobe, 简称 LRM). LRM 技术在地学中对研究矿物中气、液、固相包裹体有很重要的应用, 是迄今唯一的可对矿物中单个包裹体进行非破坏性成份测定的方法<sup>[9]</sup>.

本文用喇曼光谱技术研究了 KDP 晶体溶液包裹体, 发现了与主成份不同的分子的存在.

收稿日期: 2002-01-21, 收到修改稿日期: 2002-03-06

基金项目: 国家 863 惯性约束聚变领域(59823003)

作者简介: 王圣来(1967-), 男, 博士, 副教授. E-mail: slwang@icm.sdu.edu.cn

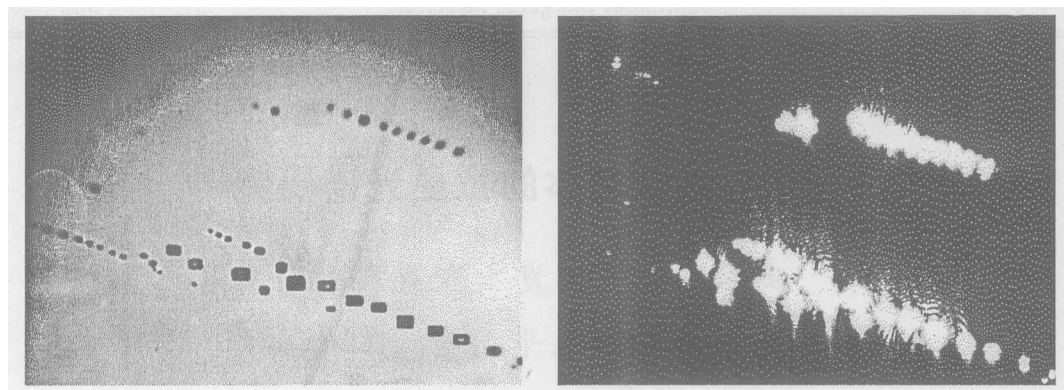


图 1 KDP 晶体中的溶液包裹体及其光散射图象

Fig. 1 Inclusions in KDP crystal observed by microscope and laser tomography

## 2 实验

测试的样品包括偏磷酸盐掺杂得到的锥面扇形界中有溶液包裹体的 KDP 晶体, 柱面有不透明包藏扩展的 KDP 晶体, 散射颗粒密度很高的 KDP 晶体三种. 作为比较, 同时准备了无散射颗粒的 KDP 晶体样品和 KDP 的水溶液. 所有晶体都是水溶液中用传统降温法生长, 切割后仔细抛光两个表面, 并使所研究的包裹体靠近表面.

微区喇曼光谱分析是在两台拉曼光谱仪上完成的, 一台是法国 Jobin-Yvon 仪器公司的 Ramanor U-1000 型激光拉曼分子探针. 它的光源为  $\text{Ar}^+$  激光器, 波长 514.5nm, 功率 600mW; 双单色仪狭缝  $450\mu\text{m}$ , 双光栅色散率  $9.2\text{cm}^{-1}/\text{mm}$ ; 所用光电倍增管高压 1530V. 另一台是 Diler, Jobin-Yvon Spex groupe Horiba 喇曼光谱仪, 其光源是 100mW 的 He-Ne 激光器, 波长 632.8nm.

## 3 结果和讨论

### 3.1 柱面不透明扩展产生的包裹体

KDP 晶体柱面扩展常常伴随有包裹体产生, 其形状主要为扁长形 (如图 2 所示), 聚焦在包裹体附近的  $50\sim 1200\text{cm}^{-1}$  Raman 光谱 (图 3) 显示, 包裹体中心处 KDP 晶体自身的峰变化

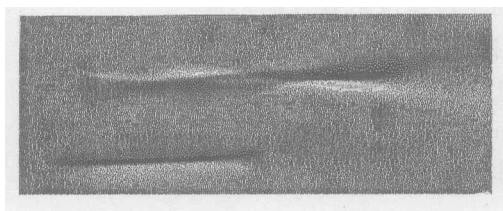


图 2 柱面云层扩展引起的扁长形包裹体

Fig. 2 Prolate inclusions in KDP crystal generated by the expansion of prismatic faces

明显, 表现为积分强度的降低和峰位偏移, 而杂散光增强使本底升高. 在  $1000\sim 4000\text{cm}^{-1}$  的 Raman 光谱 (图 4) 中出现了  $1370.7$  和  $1400.4\text{cm}^{-1}$  两个峰, 这两个峰与  $\text{CO}_2$  基团在  $1378\sim 1389\text{cm}^{-1}$  之间的特征峰接近. 用拉曼分子探针针对包裹体中心又作了测试 (图 5), 发现除了有  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  的特征峰以外, 还分别在  $2608$ 、 $1149.5\text{cm}^{-1}$  处有  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  的特征峰.

### 3.2 锥扇界附近球形溶液包裹体

偏磷酸盐微量掺杂溶液中生长的 KDP 晶体, 在相邻锥扇界附近会出现球形溶液包裹

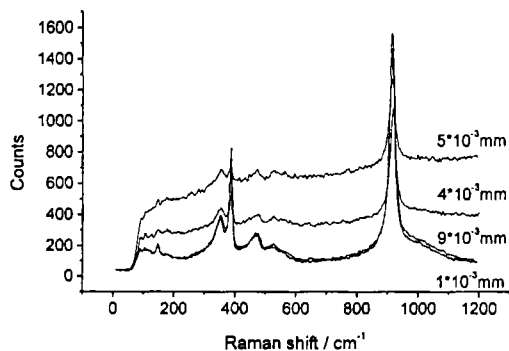


图 3 扁长形包裹体及其附近的激光显微 Raman 光谱

Fig. 3 Laser Raman spectra ranging from  $50\text{cm}^{-1}$  to  $1200\text{cm}^{-1}$  at different positions around a prolate inclusions in KDP crystal

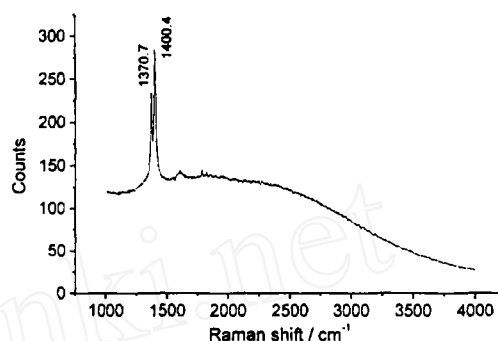


图 4 扁长形包裹体中心的激光显微 Raman 光谱

Fig. 4 Laser Raman spectra ranging from  $1000\text{cm}^{-1}$  to  $4000\text{cm}^{-1}$  of a prolate inclusion in KDP crystal

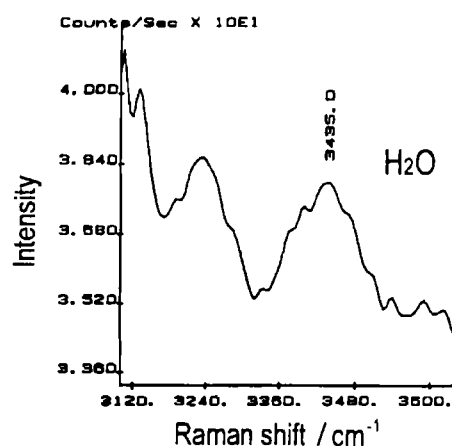
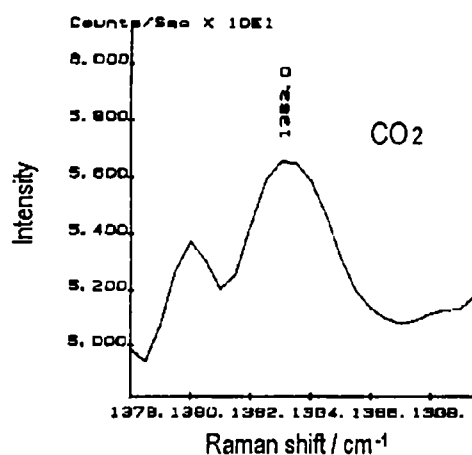
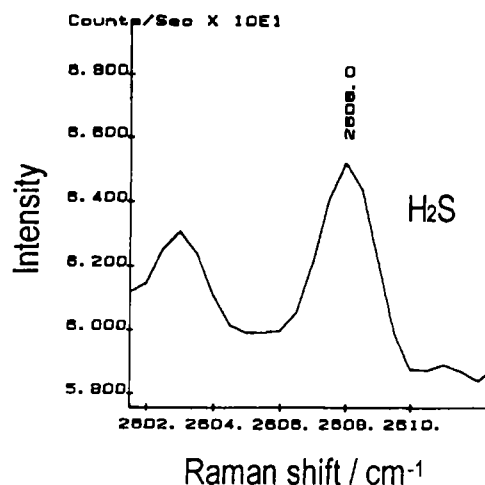
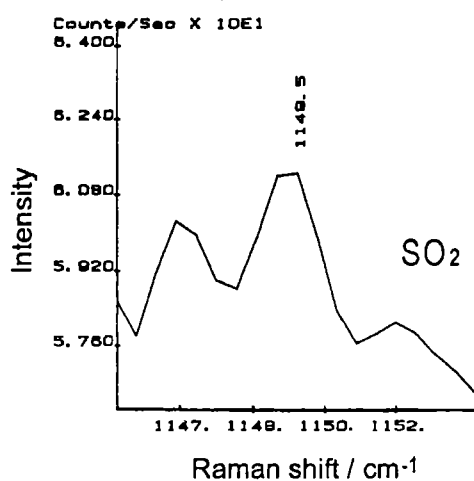


图 5 扁长形包裹体中心的 LRM 谱

Fig. 5 LRM spectra of a prolate inclusion in KDP crystal

体串, 如图 6 所示. 它的显微 Raman 光谱 (图 7) 显示, 包裹体的主要成份是水溶液, 它在  $3120\sim 3700\text{cm}^{-1}$  有较明显的波包, 与溶液的波包一致; 而无散射的纯 KDP 晶体没有这一波包. 用拉曼分子探针测试的结果与此吻合, 只出现了  $\text{H}_2\text{O}$  的特征峰.

### 3.3 含高密度散射颗粒的 KDP 晶体

含高密度散射颗粒的 KDP 晶体的喇曼光谱与无散射颗粒的 KDP 晶体没有明显的差异, 但喇曼分子探针结果 (图 8) 显示, 存在  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$ .

### 3.4 讨论

柱面包裹体中存在  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$ , 而锥面的包裹体中不存在, 这可能与晶体不同面的生长特征有关. 晶体生长时锥面和柱面的结构是不同的, 锥面始终被  $\text{K}^+$  阳离子层覆盖, 它的生长主要作用力是静电力; 而柱面是  $\text{K}^+$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的复合离子层, 柱面的生长除了静

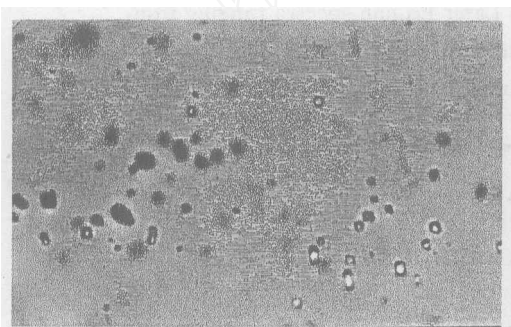


图 6 偏磷酸盐掺杂生长的 KDP 晶体锥扇形界上的球形包裹体

Fig. 6 Spherical inclusions around the sector boundary in KDP crystal caused by adding metaphosphate to growing solution

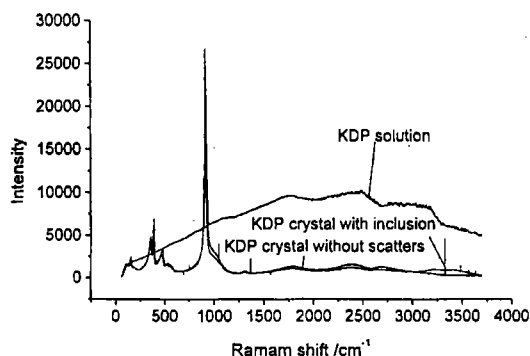


图 7 球形包裹体、KDP 水溶液和纯 KDP 晶体的激光显微 Raman 光谱

Fig. 7 Laser Raman spectra of spherical inclusions in KDP crystal, solution of KDP and KDP crystal with high purity

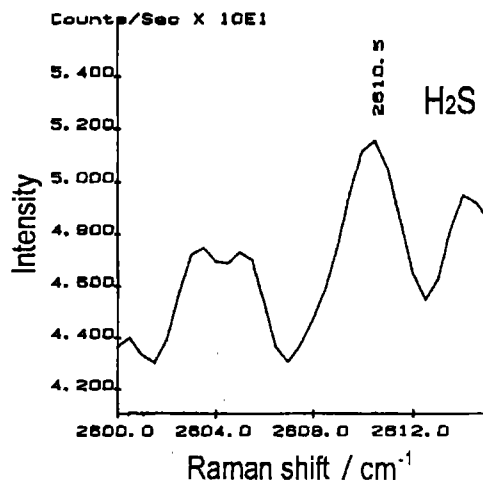
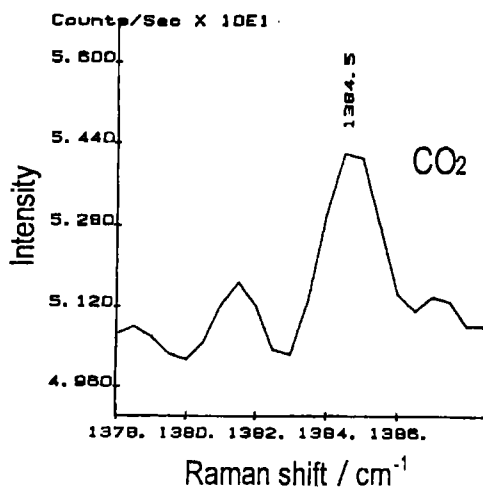


图 8 高密度散射颗粒的 KDP 晶体的 LRM 谱

Fig. 8 LRM spectra of KDP crystal with dense scatters

电力外, 氢键也起了很大的作用<sup>[10]</sup>.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  都可能形成  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$  氢键,

因此都可以被柱面所吸附. 另外, 柱面生长速度慢或几乎不生长使柱面来得及吸附高密度的  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$ ; 由于多数生长位为它们所占据, 阻碍了微台阶的推移, 在过饱和度突然增大时, 宏台阶的推移将它们与溶液一起包在晶体中形成包藏. 因此,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  等的存在是柱面包裹体形成的除动力学因素<sup>[11]</sup>外的又一个原因. 偏磷酸盐微量掺杂溶液中生长的 KDP 晶体, 由于偏磷酸根在锥棱附近高密度吸附, 阻碍晶格的移动而在相邻锥扇界附近形成球状溶液包裹体串<sup>[12]</sup>.

含高密度散射颗粒的 KDP 晶体存在  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的信号, 证实散射颗粒包含  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的杂质分子. 因此,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  等杂质分子也是散射颗粒形成的原因之一, 这与王耀水等人<sup>[5,6]</sup>的推测不同. 他们认为散射颗粒是固态、液态和气态包杂物, 在温度、过饱和度等生长条件的波动时包进晶体形成的. 没有出现  $\text{H}_2\text{O}$  的信号, 可能与  $\text{H}_2\text{O}$  的 Raman 谱只是一个包形有关, 水的含量较少时信号弱而不易测量.

上述杂质可能来自生长母液. 由于 KDP 原料是  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  在水溶液中合成的, 反应产物  $\text{CO}_2$  会有少量溶于水中. 另外, 原料或其水溶液长期置于空气中, 虽然封装加盖, 仍有可能吸收部分空气中的  $\text{CO}_2$ , 所以 KDP 生长溶液中可能存在少量的  $\text{CO}_2$ . XPS 分析发现, 原料中存在较高的硫元素<sup>[13]</sup>, 当原料溶于水时部分以  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{SO}_2$  的分子存在于溶液中. 因此, 为减少晶体的中散射颗粒, 采取适当措施消除溶液中的杂质气体是必要的.

#### 4 结论

激光显微喇曼光谱技术对两种不同的母液包藏的分析得出了不同的结果. 偏磷酸盐掺杂的 KDP 晶体锥扇形界处的包裹体显示出是溶液包裹体, 而柱面包藏扩展的长型包裹体中除了有溶液外, 还发现有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  及  $\text{SO}_2$ . 这种情况与锥面和柱面生长表层不同的原子结构有关,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  及  $\text{SO}_2$  因易于形成氢键而被柱面吸附. 此外, 在散射密度较高的样品中也发现有  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  的信息.

#### 参考文献

- [1] Rhodes M A, Woods B, De Yoreo J J, et al. *Appl. Opt.* 1995, **34**: 5312-5319.
- [2] 李仲伾, 李成富, 程 雷. 中国激光, 1996, **23**: 279-282.
- [3] Yokotani A, Sasaki T, Yoshida K, et al. *Appl. Phys. Letters*, 1986, **48**: 1030-1032.
- [4] Zaitseva N, Atherton J, Rozsa R, et al. *J. Crystal Growth*, 1999, **197**: 911-923.
- [5] Wang Yaoshui, Zheng Manna, Bennema P, et al. *J. Crystal Growth*, 1991, **108**: 821-826.
- [6] 王耀水, 朱 锐, 叶桂芬, 等 (WANG Yao-Shui et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1989, **4** (2): 108-111.
- [7] Vand V, Vedam K, Stein R. *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**: 2551-2559.
- [8] Woods B W, De Yoreo J J, Runkel M, et al. *Laser induced damage in optical materials, SPIE*, 1996, **2996**: 20-26.
- [9] 徐培苍, 李如璧, 等. 地学中的拉曼光谱 (M), 西安: 陕西科学技术出版社, 1996. 5.
- [10] De Vries S A, Goedtkindt P, Huisman W J, et al. *J. Cryst. Growth*, 1999, **205**: 202-221.
- [11] Van Enckevort W J P, Janssen-Van Rosmalen R, Klapper H, et al. *J. Cryst. Growth*, 1982, **60**: 67-75.

- [12] Wang Shenglai, Gao Zhangshou, Fu Youjun, *et al.* *J. Crystal Growth*, 2001, **223**: 415–419.
- [13] 王圣来. KDP 晶体过饱和度实时控制生长和改善晶体的均匀性 (D), 山东大学博士学位论文, 2000. 84.

## Raman Spectra of the Inclusions in KDP Crystals

WANG Sheng-Lai<sup>1</sup>, GAO Zhang-Shou<sup>1</sup>, KONG Yong-Fa<sup>2</sup>, ZHANG Cun-Zhou<sup>2</sup>,  
FU You-Jun<sup>1</sup>, SUN Xun<sup>1</sup>, LI Yi-Ping<sup>1</sup>, ZENG Hong<sup>1</sup>

(1. State Key Lab of Crystal materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. School of Physics, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The inclusions in KDP crystals were studied by using laser microscope Raman spectrum technique. Water solution was found in the spherical inclusions between pyramid sectors, while CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in the prolate inclusions in expanded prismatic sectors besides water solutions. These impurities were also found in the crystals with dense scatters. The results show that the compositions differences in above inclusions are related to different growth mechanisms on the prismatic and the pyramidal faces of the crystal. The existence of these impurities in growing solution is one of the factors to generate the inclusions as well as scatters in crystals.

**Key words** scatter; inclusion; KDP crystal; Raman spectrum