

DOI: 10.3969/j.issn.1007-5461. 2012.03.016

# 采用蒸发法实现 KDP 单晶柱面扩展

徐 军, 王 燕, 庞宛文, 刘志坤, 白丽华, 张惠芳

( 上海大学理学院物理系, 上海 200444 )

**摘 要:** 传统的人工生长大尺寸磷酸二氢钾 (KDP) 单晶过程中, 柱面生长很慢, 锥面的生长速度较快。实验利用恒温蒸发溶剂的办法, 生长出了截面较大的 KDP 单晶体 ( 8mm × 22mm × 45mm )。柱面的生长速度较传统的溶液降温法得到了有效提高, 尤其是向下的方向更加明显, 这主要是液面下降, 溶质边界层浓度梯度发生持续变化促使晶体快速生长造成的。为溶液的提纯、预热以及起始温度选择等积累了经验。实验也为后续的晶体生长打下了很好的基础。

**关键词:** 非线性光学; KDP 晶体; 溶液降温法; 边界层

**中图分类号:** O782.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-5461(2012)03-0353-04

## Cylindrical spreading of KDP single crystal by method of vaporization

XU Jun, WANG Yan, PANG Wan-wen,  
LIU Zhi-kun, BAI Li-hua, ZHANG Hui-fang

( Department of Physics, College of Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China )

**Abstract:** The cylindrical surfaces of potassium dihydrogen phosphate (KDP) single crystal grow very slow and the conical surfaces grow fast during the crystal growth under traditional method. A KDP single crystal with large cross section ( 8 mm×22 mm×45 mm ) is gained at some constant temperature by vaporizing the solvent in the experiment. The experiment can be used for reference of KDP single crystal growth by pulling method. Compared with the traditional method, the growth rate along the cylindrical surface is improved effectively, especially the direction downward, which is on account of the dropping of liquid level and continued change of solute boundary layer. The experience in purifying and preheating the solution and choosing the initial temperature is accumulated. The experiment is also useful for future KDP crystal growth research.

**Key words:** nonlinear optics; KDP crystal; temperature-lowering method; boundary layer

## 1 引 言

由于磷酸二氢钾 ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , KDP) 晶体具有较大的电光和非线性系数以及较高的激光损伤阈值等特点, 已被广泛应用于激光技术中的变频、电光调制和快速光开关等高科技领域。目前惯性约束核聚变 (ICF) 中首选 KDP 晶体。近些年来, 随着高功率激光系统的发展应用以及 ICF 中作为普克尔斯二倍频和三倍频转换的重要的线性光学晶体材料, 人们对晶体各项物理性质的观察和研究越来越深入<sup>[1~6]</sup>, 对大尺寸高质

**基金项目:** 国家自然科学基金 (60407007, 60908006) 资助项目

**作者简介:** 徐 军 ( 1983 - ), 从事非线性光学晶体生长与特性研究。 **E-mail:** xujun5099@126.com

**导师简介:** 王 燕 女, 博士, 副教授, 从事非线性光学, 晶体生长方面的研究。 **E-mail:** yanwang@staff.shu.edu.cn

**收稿日期:** 2011-03-31; **修改日期:** 2011-04-18

量的 KDP 单晶生长研究比较丰富<sup>[7~10]</sup>。传统的溶液生长 KDP 单晶中,沿  $X$  和  $Y$  轴方向生长缓慢, $Z$  轴方向生长较快,不利于得到较大的截面。虽然 KDP 全方位快速生长技术已取得突破,但生长条件十分苛刻,仍存在问题需要解决,如包裹体比较严重,达到一定尺寸时晶体开裂。因此大截面快速生长 KDP 晶体仍是值得研究的热点问题。

KDP 籽晶在溶液中生长的时候,由于消耗了籽晶和溶液界面附近的溶质而在界面附近形成一定的溶质梯度,这个溶质梯度存在的区域称为溶质边界层。边界层内溶质向籽晶输运是通过对流和扩散来实现的,边界层外的溶质输运主要是通过通过对流进行的。边界层的厚度<sup>[11]</sup>

$$\delta_c \propto D_L^{\frac{1}{3}} \gamma^{\frac{1}{6}} \omega^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

其中  $D_L$  是溶质的扩散系数,  $\gamma$  是溶液运动粘滞系数。可以看出,晶体转速越快,溶质边界层越薄,溶质在边界层的浓度梯度越大,越利于晶体快速生长。本实验中,蒸发导致液面下降以及籽晶的生长共同影响使边界层向下推移,并且厚度保持在一个稳定范围,即有稳定的边界层浓度梯度。控制好蒸发和回流的量以及速度,就能获得快速的生长,得到的晶体不易出现生长条纹等缺陷。

本文利用恒温蒸发溶剂的办法,生长出了截面较大的 KDP 单晶体。 $X$  和  $Y$  方向的生长速度较传统的溶液降温法得到了有效提高。并为溶液的提纯、预热以及起始温度选择等积累了经验。本实验也为后续的晶体生长打下了很好的基础。

## 2 实 验

实验使用的是东京理化器械株式会社生产的 HBS-1200 型恒温水槽,控温精度是  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。溶剂是经过双重蒸馏的纯净水,达到三次蒸馏的效果。配制 KDP 饱和溶液的溶解度公式<sup>[12]</sup>是

$$S = 4.04 \times 10^{-3} T^2 + 0.356 T + 13.7, \quad (2)$$

式中  $S$  的单位是  $g_{(\text{KDP})}/100 \text{ ml}_{(\text{H}_2\text{O})}$ , 温度  $T$  的单位为  $^\circ\text{C}$ 。工艺流程大致如图 1。

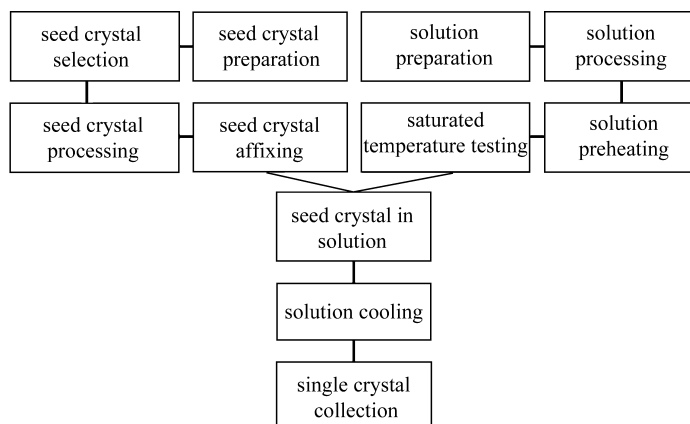


Fig.1 Process flow of preparing single crystal

用金刚石线切割机从已有的单晶上切取透明、无目测缺陷的部分,用细砂纸将其打磨成螺栓的形状并将螺杆抛光(图 2)。螺栓头部直径 5 mm,螺杆长 10 mm。用合适大小的硅胶管将螺栓的头部与籽晶杆紧密连接,螺杆尽量处理的足够小,这样比较易于生长出更加完整的单晶体。这种放置籽晶的方法,使其能够充分接触溶液,并且在一定转速和重力的作用下获得更快的生长速度。

本次实验的目的是希望籽晶在  $X$  和  $Y$  方向的生长速度有所提高。所以并没有遵循传统的逐渐降温使溶质析出的办法,而是保持溶液在一定温度不变,育晶瓶塞子打通一个小孔使溶剂一直处于蒸发状态,溶

质不断析出, 籽晶生长。这也保持了溶液的稳定性, 利于生长较高质量的晶体。随着溶剂蒸发, 液面下降, 晶体随浓度梯度的变化而持续生长。

过程如下: 按公式 (2) 在育晶器中配制好  $55^{\circ}\text{C}$  下的饱和溶液, 溶剂为 1099 ml, 溶质为 500 g。在  $65^{\circ}\text{C}$  下以 300 转 / 分的速度搅拌溶液使溶质慢慢溶解, 并恒温 48 h 后降至  $56.5^{\circ}\text{C}$ , 接着将粘有 KDP 晶体的有机玻璃板放入溶液, 以 30 转 / 分的速度转动粘板, 调节温度, 观察晶体溶解情况 (两小时以上)。当晶体既不生长也不融化时得到溶液精确的饱和温度为  $56^{\circ}\text{C}$ 。其中注意: 在放入测量用晶体之前, 先三次用蒸馏水轻轻冲洗晶体和粘板, 然后用电吹风预热晶体和粘板。用来测饱和温度的晶体是透明、无目测缺陷的。测得饱和温度后用  $0.22\ \mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤溶液, 将溶液中可能的大固体颗粒杂质去除, 避免其产生的非均匀成核。同时, 过滤还有助于去除溶液中部分大的晶核, 进一步防止自发结晶。这些使生长亚稳区增加, 对溶液稳定性起到了很大作用。接着将溶液温度升到  $57^{\circ}\text{C}$  再把处理固定好的籽晶 (图 2) 清洗和预热后放入溶液中, 以 8 转 / 分的速度正反双向搅拌溶液, 看到籽晶稍稍溶解即将温度降至饱和温度  $56^{\circ}\text{C}$ 。此时溶剂不断蒸发使籽晶生长。第五天, 育晶瓶底部出现少许杂晶。七天后, 晶体生长速度开始降低, 杂晶有增大趋势, 这时将溶液温度下降到室温, 恒温 10 min 后取出粘板, 用滤纸吸干孛晶表面的溶液, 得到实物如图 3。

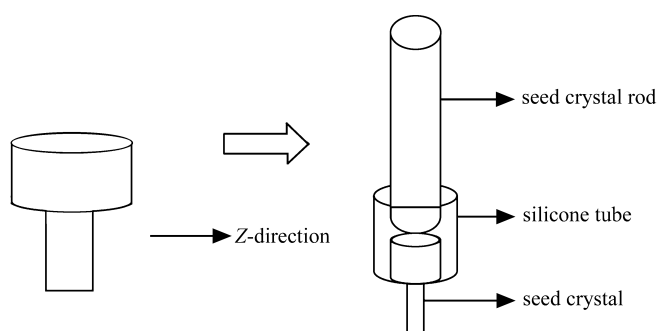


Fig.2 The processing procedure of seed crystal

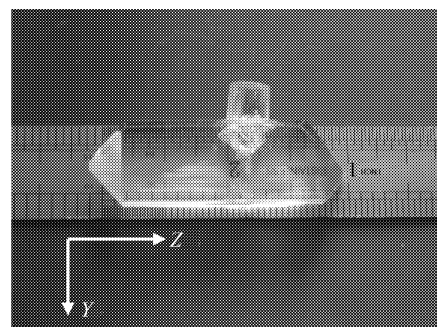


Fig.3 The single crystal gained in the experiment

实验中, 刚开始晶体沿  $Z$  轴方向开始生长, 几小时后,  $X$  和  $Y$  方向缓慢生长。液面下降速度约  $1.5\ \text{mm/d}$ , 得到的晶体大小  $8\ \text{mm} \times 22\ \text{mm} \times 45\ \text{mm}$ 。可以看出  $X$  和  $Y$  方向的生长速度较以往的实验有明显的提高。 $Z$  方向和  $X$  方向的生长速度约达到 7:1,  $Z$  和  $Y$  的速度比约为 3.5:1 (溶液的过饱和度  $\delta < 0.02$ )。生长出的晶体透明度高, 质量较好。但是后期生长的部分可以目测到条状缺陷, 主要是母液包藏。随着晶体的长大, 搅拌对溶液扰动的影响更大, 导致溶质的输运情况发生变化, 溶质边界层随之不稳定, 这是导致晶体缺陷出现的一个原因。下一步将研究在开始阶段给籽晶杆粘贴搅拌片以增加搅拌对溶液的扰动, 看对最终生长的晶体缺陷有何影响。同时, 转动晶体时机械不够稳定, 溶液的稳定性也需要进一步加强; 配制溶液以及整个生长过程需要保证更高的洁净度。这样也可以缓解杂晶的形成。生长时转速的选择还需要进一步探索, 甚至不转动的情况也是值得探索的<sup>[13]</sup>。

### 3 总结和展望

通过对籽晶处理方法的多次实验尝试, 不断地优化籽晶粘贴方法, 作者认为不对溶液降温, 采取恒温蒸发溶剂可以使 KDP 单晶沿  $X$  和  $Y$  方向获得较理想的生长速度。

1) 为了保持籽晶的稳定, 本实验中晶体转速较慢 (8 转 / 分)。但是速度过慢使得靠近晶体生长界面的溶质扩散层厚度增加, 从而降低了晶体生长速率。所以在保证设备稳定的情况下, 还要提高转速来实现晶体快速生长。目前看来  $55^{\circ}\text{C}$  是个比较理想的温度。这也为本实验室后面的借鉴 KDP 单晶快速生长研究成果的孛晶生长与制备提供了理想的基础。

2) 实验中我们对溶液过热了 48 h, 提供了充足的能量和时间使溶液中的溶质团簇分解, 溶液越均匀越利于溶质向晶体表面的运输。也在一定程度上避免了自发结晶的影响。

3) 用  $0.22\ \mu\text{m}$  的微孔滤膜过滤溶液, 去除其中大固体颗粒杂质, 避免产生非均匀成核。同时也去除了溶液中部分大的晶核, 进一步防止自发结晶。这些使生长亚稳区增加, 对溶液稳定性起到了很大作用。

4) 本实验由于采用蒸发使液面下降这种让晶体和溶液产生相对运动的办法生长出了较高质量的单晶, 使得我们有兴趣对采用在水溶液晶体生长的基础上对籽晶进行适当提拉旋转, 引入提拉法以达到定向生长的目的。

我们采用高纯原料, 消除一切可能产生自发成核的因素, 始终保持高过饱和度的稳定性; 在籽晶的处理和粘贴方面, 需继续深入摸索, 使晶体沿  $X$  和  $Y$  轴方向获得更快生长。今后探索的工作包括不同的温度和不同的搅拌速度以及溶剂的蒸发速度对本方法晶体生长质量的影响, 还有掺杂、不同添加剂下以及不同 PH 值等的作用。同时改进仪器努力提高溶液的稳定性 and 设计提拉装置、采用提拉法生长 KDP 单晶是下一步的主要尝试工作。相信结合晶体快速生长法可以得到  $X$  和  $Y$  方向上更好的生长速度。这对其他的晶体生长有很好的借鉴意义, 也使孪晶生长研究迈出了重要一步。

#### 参考文献:

- [1] Pritula L, Gayvoronsky V, *et al.* Effect of incorporation of titanium dioxide nanocrystals on bulk properties of KDP crystals [J]. *Optical Materials*, 2011, 33(4): 623-630.
- [2] Ding J X, Wang S L, *et al.* AFM investigation on step bunching on (100) face of KDP crystal [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2010, 25(11): 1191-1194.
- [3] Wang Xiaoding, Li Mingwei, *et al.* Computational analysis of three-dimensional flow and mass transfer in a non-standard configuration for growth of a KDP crystal [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2010, 312(20): 2952-2961.
- [4] Yakushkin E D, Efremova E P. Growth conditions and electrical properties of KDP crystals: II. dielectric permittivity measurements [J]. *Physical Properties of Crystals*, 2010, 55(1): 109-113.
- [5] Wang Xinglin, Jiang An, *et al.* Stability of TE electromagnetic waves at the interface of a nonlinear negative refraction material [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics* (量子电子学报), 2010, 27(3): 319-324 (in Chinese).
- [6] Ma Huifang, Yang Xingyu. Study on chirps induced by the high-order nonlinear effects in the negative refractive media [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics* (量子电子学报), 2009, 26(3): 346-351 (in Chinese).
- [7] Zaitseva N, Atherton J, *et al.* Design and benefits of continuous filtration in rapid growth of large KDP and DKDP crystal [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 197: 911.
- [8] Zaitseva N, Garman L. Rapid growth of KDP-type crystal [J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2001, 43: 27-28.
- [9] Srinivasan K, Meera K, Rammasamy P. A contemporary method to enhance the metastable zone width for crystal growth from solution [J]. *Materials Science and Engineering*, 2001, 84: 233-236.
- [10] Podder J. The study of impurities effect on the growth and nucleation kinetics of potassium dihydrogen phosphate [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237: 70-75.
- [11] Zhang Kecong, Zhang Lehui. *The Science and Technology of Crystal Growth* (晶体生长科学与技术) [M]. Beijing: Science Press, 1997: 78-79 (in Chinese).
- [12] Yang Shangfeng, *et al.* Rapid growth of KDP crystals with additive [J]. *Journal of Synthetic Crystals* (人工晶体学报), 1999, 28(1): 42-47 (in Chinese).
- [13] Kim K M, Temple H E. Growth of optically homogeneous single crystals of  $\text{Pb}_5\text{GeO}_4(\text{VO}_4)_2$  from the melt [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1976, 34(2): 177-180.