

KDP 晶体生长工艺研究

于 杰, 余 娜, 王杜娟, 卢雯婷

(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 利用水溶法生长了 KDP 单晶体, 系统论述了晶体生长装置和工艺各个过程. 指出生长均匀、无缺陷 KDP 单晶体工艺过程中的注意的事项. 实验表明晶体生长过程中溶液的纯度不高, 会造成籽晶以外的溶液体系其他部位大量成核; pH 值过高, 生长的晶体会出现楔化现象, 过低则影响生长速率, 实验测得 pH 值为 2.2. 50 °C 的晶体退火温度能有效消除晶体内部的热应力, 提高晶体的光学均匀性. 同时籽晶的切向、温度控制的准确性等因素有效避免晶体生长过程中出现的生长层、晶面花纹等缺陷.

关键词: KDP 晶体; 晶体生长; 籽晶; 非线性光学晶体

中图分类号: TQ 17 文献标识码: A 文章编号: 1007-855X(2008)03-0020-04

Research on Procedure of KDP Crystal Growth

YU Jie, YU Na, WANG Du-juan, LU Wen-ting

(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract Water dissolution method is adopted to grow single crystal KDP. Through the discussion of the equipment and every technical process, the causes for the deficiencies are analyzed. It is shown through the results that 1. The purity of solution influences the process of crystal growth, low purity resulting in nucleation of troubled-water out of the seed. 2. Suited pH is another important factor in crystal growth, higher pH inducing taper formation, and lower pH influencing rate of crystal growth. The value in the experiment is 2.2. 3. Appropriate annealing temperature (50 °C in the experiment) can eliminate heat stress as well as improve optical uniformity of KDP crystal. The accurate temperature can avoid the deficiency of growth layer and crystal stripe.

Key words KDP crystal; crystal growth; seed; non-linear optical crystal

0 引言

KDP(KH_2PO_4)晶体是一种综合性能比较优良的非线性光学材料, 被广泛地应用于激光变频、电光调制和光快速开关等高科技领域, 是大功率激光系统的首选材料. 降温法是目前最常用的生长 KDP 晶体的方法, 是通过生长溶液的缓慢降温来获得晶体生长所需要的过饱和度来进行的. 该方法的优点是设备简单, 晶体生长过程的饱和度的控制基本上是由降温速率单一参数来实现的^[1]. KDP 晶体在常温下有 2 种晶型, 一种是四方相, 另外一种为单斜相, 单斜相晶体没有实用价值. 因此采用降温法生长 KDP 晶体, 只能亚稳相生长, 而遇到最大的困难是四方相晶体在生长过程中容易发生晶变, 溶液中出现单斜相, 并且一旦这种现象出现, 四方相就很难继续长大, 这成为生长大尺寸晶体的最大的障碍^[2]. 而影响因素包括: 溶液的稳定性、过饱和度的控制精度、热量和溶质传递的强迫对流、籽晶的制备等一系列因素. 通过对上述因素的分析, 阐述生长均匀、无缺陷、大尺寸 KDP 单晶的工艺要求.

收稿日期: 2008-03-04 基金项目: KDP 晶体生长与人工宝石的生长工艺研究 (项目编号: kk20200627005).

第一作者简介: 于杰 (1976-) 男, 讲师. 主要研究方向: 新材料制备与工艺. E-mail: yujieon@163.com

1 实验

1.1 生长过程

采用 A. R. 级 KDP 试剂为溶质, 二次蒸馏水为溶剂, 以一定量的 KDP 和水配制溶液. 实验均在 5 L 生长槽内进行, 采用降温法生长晶体, 分别称取不同重量的样品, 制成不同温度下的溶液, 测定各个样品溶液的饱和点温度, 制订降温速度, 制备籽晶. 将籽晶、饱和溶液进行适当处理, 密封后进行生长, 生长温区为 35~66.5℃.

1.2 溶液饱和点的测定

在温度 t 时要配制体积为 V 的过饱和溶液, 测定温度-饱和度曲线, 以制订相应的降温区间, 防止杂晶的出现^[3]. 采用溶液重量分析法测定溶解度曲线, 并用吊晶法和雪崩法分别反复测定溶液的饱和温度与雪崩点温度, 从而确定溶液的介稳区. 如表 1 所示.

表 1 饱和点温度测定

Tab 1 Measurement of temperature for saturation

质量浓度 $\rho / (\text{g} \cdot 100 \text{mL}^{-1})$	29.5	35.6	46.2	49.2	50.5	52.6
A 饱和温度 t_1 / C	32.1	43.5	55.6	59.4	66.7	70.1
B 雪崩温度 t_2 / C	9.5	22.6	38.1	43.3	52.5	55.8
$\Delta t (t_1 - t_2) / \text{C}$	22.6	20.9	17.5	16.1	14.2	14.3

初始降温时, 溶液的浓度变化大, 所以在初始降温时速度较慢为佳. 否则容易在容器壁、底部出现杂晶. 测定的 100mL 去离子水溶液中, 不同百分比浓度的曲线图, 雪崩温度饱和度曲线 B 是体系成核温度, 比较 AB 取向, 初步确定亚稳定区域. 如图 1 所示.

1.3 掉晶试验

用尼龙线将一小块晶体悬挂在其饱和温度的溶液中, 仔细观察晶体附近的液流情况. 如果溶液是不饱和的, 则晶体棱角变得圆滑, 靠近晶体表面的溶液, 由于晶体的溶解, 其浓度比周围浓度大, 因而变得较重而向下运动, 形成一股向下的液流, 称其为溶解涡流; 如果溶液是过饱和的, 则晶体呈现生长现象, 晶面变光滑, 棱角"发毛"变白. 晶体附近的溶液由于溶质在晶体上的析出, 密度变小, 因而形成一股向上运动的液流, 称为生长涡流. 涡流是溶液中浓差造成的对流运动, 距离饱和温度越远, 涡流越明显, 反之就越弱. 在饱和温度下, 涡流完全消失. 因此, 可以通过对涡流的变化来确定饱和温度. 在测定时, 可以从不饱和状态开始, 逐渐降低温度, 观察晶体附近涡流从溶解涡流减弱, 到生长涡流出现的过程. 找出涡流消失时的温度, 即为溶液的饱和温度. 如图 2 所示. 为了提高精度, 可以反复数次通过饱和点进行测定. 使用该方法要防止溶液分层, 测定前溶液应充分搅拌, 让溶液发生自然对流. 注意生长涡流和溶解涡流的变化, 若二者都没有发生变化, 即确定此温度为溶液的饱和点温度.

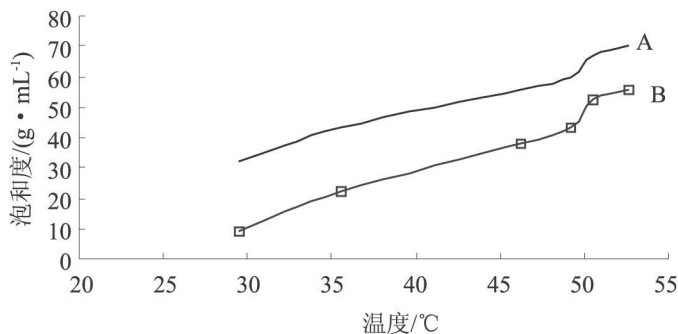


图1 溶解度-温度曲线

Fig.1 Curve for solubility-temperature

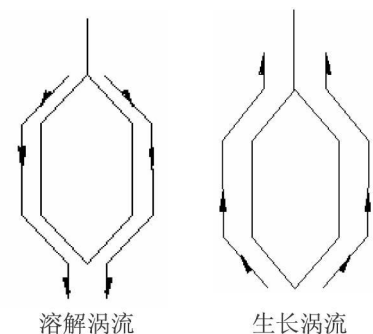


图2 涡流的辨识

Fig.2 Distinguishment from whirlpool

1.4 溶液的处理

配制 50.5 g/100mL 的饱和溶液 1 000mL, 溶液经超微过滤滤膜. 当溶液饱和点确定以后, 将配制好的溶液移入育晶器内, 将育晶器严格密封, 实验发现, 溶液的纯度不高或者有杂质的引入, 严重影响籽晶的长

大. 将溶液温度升高至饱和点温度 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不断搅拌溶液, 恒温 24 h , 此为过热处理, 溶液经过热后降温至高于饱和点温度 $3\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后下籽晶然后将溶液逐渐降温至饱和点温 $66.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 维持恒温 24 h 后, 测定溶液的 pH 值, 在实验过程中, 充分考虑到了 pH 值对 KDP 晶体生长形状的影响, 调整溶液的 pH 值为 2.2 结果表明, 这一调整值非常有效. 所生长晶体并未出现楔化现象, 晶体生长的宏观形态也较完整, 从而提高了单晶的利用率.

1.5 晶体生长与籽晶

利用降温法生长晶体过程中, 不再补充溶液或者溶质, 因此整个育晶器在生长过程中必须严格密封, 以防止溶剂挥发或者和外界的污染. 保温部分、水浴槽、育晶器顶部有冷凝水回流. 底部电炉加热使得溶液表面和底部都有不饱和层保护, 避免自发晶核形成. 为使溶液温度均匀, 并且生长中的各个晶面在过饱和溶液中得到均匀的溶质供应, 要求晶体对溶液做相对运动. 这是因为液流对晶体外形的影响非常明显. 为了克服这种方式所造成的某些晶面迎液面和背液面的缺点, 一般均采用正反转, 以求得溶液对晶面的流量均等, 从而减少由于晶体周围的溶质供应不均匀而产生的缺陷^[4]. 制备籽晶为 Z 切向籽晶^[5], 晶转速度约为 80 r/min 可保证液流速度对生长速度的影响达极限值, 然后再自然降温至饱和温度, 开始降温进行生长.

2 结果与讨论

2.1 透明生长的晶体

在晶种成锥后, 晶体即开始透明生长, 晶种沿着锥体外沿慢慢长出透明部分. 此时, 我们调整降温速度为 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ 经过初步测试, 发现晶体的最大透明生长速度为 $3\sim 5\text{ mm/d}$, 在这期间, 适当调整稳压器的电压值, 从而保证电热装置对溶液加热温度逐渐降低, 以有利于晶体的透明生长. 如图 3 所示.



图3 透明生长的晶体
Fig.3 Transparent crystal

2.2 晶体生长缺陷

晶体生长过程中是必须随时随地测定溶液的过饱和度, 注意观察晶体的生长现象. 例如: 晶体生长涡流的强弱、晶面相对大小的变化、一些晶面的出现和消失出现楔化(这些都是晶面相对生长速度变化的结果), 同时溶液内部 pH 值偏高也同样会出现楔化现象. 如图 4 所示. 双晶的出现, 这是因为放置晶种时由于位置出现倾斜, 从而导致晶体向 2 个不同方向生长, 晶体花纹和生长层的出现, 是溶液过饱和度偏高或者偏低以及晶体的均一性将遭到破坏的信号, 如图 5 所示. 因此要求随时依据这些现象对体系进行修正.

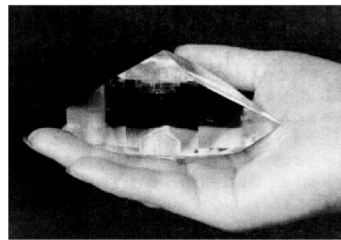


图4 楔化现象
Fig.4 Deficiency of wedge

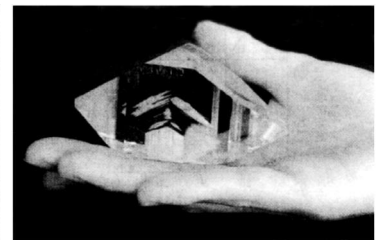


图5 生长层
Fig.5 Deficiency of growth layer

2.3 热处理对晶体的影响

从 $66.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降温到 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后, 经过 1 个月的生长, 晶体已经长得足够大, 可以准备将晶体出槽. 首先用足够长的胶管吸干溶液, 在此过程中, 仍然要保持槽内的温度为 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且连接晶体的搅拌器仍要保持空转. 慢慢地将育晶器冷却到室温, 晶体在内存放一段时间以后, 待温度充分平衡后取出. 取出的 KDP 晶体需要进行退火处理来消除晶体内部热应力而引起的光学不均匀性^[6]. 通过在 $35\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 直接进行退火处理发现, 退火温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 24 h 退火前, 晶体的锥光干涉图都不是黑十字, 而是畸变成双曲线型, 如图 6(b) 所示, 退火后, 大多数晶体的锥光干涉图由双曲线变成了黑十字, 如图 6(c) 所示. 具体操作如图 6(a) 所示. 退火后, 大部分样品的正交偏光干涉图呈现出均匀的消光甚至全消光. 表明退火温度设定在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 是比较合适的. 而这种锥光图从双曲线到黑十字的变化是由于同时有可能是单斜相到四方相的转变的标志. 还有待进一步的研究.

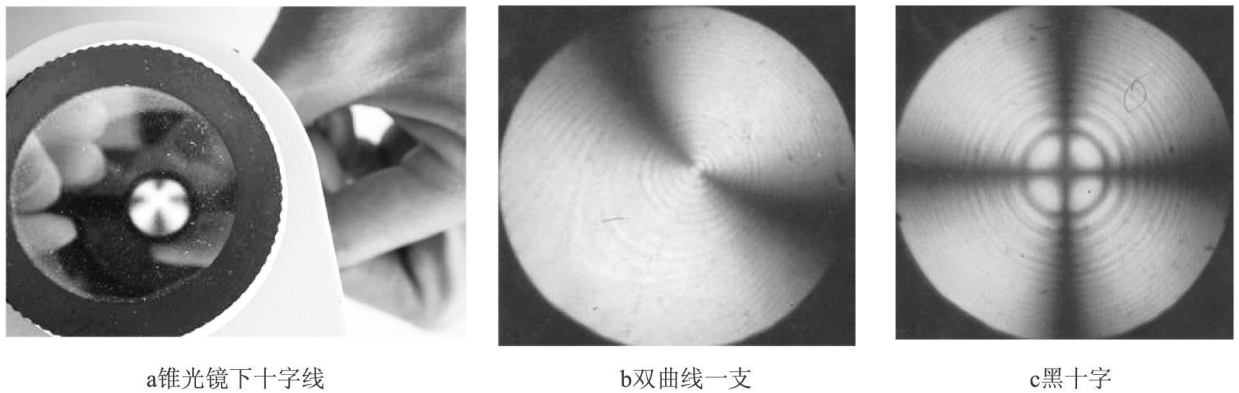


图6 50℃退火前后锥光图的变化
Fig.6 Change of conoscope after annealing at 50℃

3 结 论

通过此次水溶法生长 KDP 晶体的实验, 总结以下几点结论:

- 1) 体系的 pH 值为 2.2 对于生长无掺杂 KDP 晶体是适当的. 不适当的 pH 值会造成晶体的楔化.
- 2) 饱和点的测定和溶解度曲线的绘制, 确定降温速率. 初始降温速率应比较缓慢, 避免由于亚稳区过窄导致杂晶的出现.
- 3) 温度控制的准确性. 降温速率过大, 容易造成溶质来不及在晶种上生长, 而在培养器底部形成许多大块的籽晶, 降温速率过小, 又会导致晶体的生长不充分, 以至于杂质附在晶面上产生缺陷, 生长周期过长.
- 4) 50℃退火处理能明显改善 KDP 晶体的光学均匀性.

参考文献:

- [1] 李云南, 房昌水. KDP 晶体生长过程中溶液稳定性的研究 [J]. 强激光与粒子束, 2004, 16(4): 437- 440
- [2] 王坤鹏, 房昌水. KDP 晶体结构研究进展 [J]. 人工晶体学报, 2004, 33(33): 262- 265
- [3] 常新安, 臧和贵. DKDP 晶体生长亚稳区的影响因素 [J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(8): 1070- 1076
- [4] 于杰. TGS 热释电晶体生长工艺研究 [J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2004, 29(6): 27- 30
- [5] 李晓兵, 滕冰. 点状籽晶法生长 KDP 晶体中散射颗粒分布 [J]. 人工晶体学报, 2004, 36(1): 52- 56
- [6] WANG BO. Researches on the Growth Habit and Optical Properties of Fe³⁺ Ion Doped KDP Crystal [J]. JIEGOUHUAXUE, 2007(26): 1211- 1217.