焦磷酸对 KDP 晶体光散射的影响

孙 洵 许心光 高樟寿 傅有君 王圣来 李毅平 曾 红

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100. Email: zsgao@icm.sdu.edu.cn)

摘要 在掺杂焦磷酸的情况下降温生长了 KDP 晶体, 采用超显微方法对晶体的光散射现象进行了观察, 发现掺杂后晶体的光散射现象明显加剧, 而且晶体的锥面和柱面的散射点密度并不相同, 其原因在于焦磷酸对 KDP 晶体的锥面和柱面的影响不同. 测量了所得晶体的透过率, 结果表明焦磷酸对 KDP 晶体的透过率有明显的影响.

关键词 焦磷酸 KDP 晶体 光散射 超显微方法 透过率

KDP(磷酸二氢钾)晶体的研究已有 50 多年的历史, 其生长机理、生长技术和晶体性质等方面都有广泛深入的研究^[1]. 由于高功率激光技术的发展, 如何提高晶体材料的光损伤阈值一直是人们十分关心的课题. 许多研究结果表明 KDP 晶体的光损伤阈值与晶体的光散射有关, 散射中心的密度越高, 晶体的光损伤阈值越低^[1]. 因此, 了解 KDP 晶体中光散射的成因, 消除或降低光散射现象成为一个十分重要的研究课题.

造成晶体光损伤阈值低的原因有多种, 研究人员发现, 溶液中的细菌和微生物的存在是其中的主要原因^[2]; 另有报道认为溶液中存在有机物是主要原因^[3], 溶液中的不溶性杂质的包裹是不可忽视的原因^[4]. 总之, 以上种种情况都可以引起晶体内部折射率的不均匀性, 形成光散射.

对于 KDP 晶体中光散射中心形成的原因已研究多年. 最近的结果表明, 造成晶体光散射的原因主要有温度、溶液过饱和度^[1]、有机酸、阴离子等因素. 本文选取焦磷酸作为掺杂剂, 用降温法生长了 KDP 晶体. 多磷酸盐对 KDP 晶体生长习性的研究已有报道^[5,6],^[2], 这一类杂质容易在生长溶液中形成, 难于彻底除去, 虽然只是微量, 但是对于晶体质量, 特别是对光学均匀性的影响比较显著, 这一点在 DKDP 晶体中尤为突出. 本文用超显微方法测量了焦磷酸掺杂的 KDP 晶体中的光散射; 同时, 测量了晶体的透过率.

1 实验

(i) 晶体生长. 实验所用的磷酸二氢钾为指定纯级原料. 元素分析结果表明, Fe^{3+} , Cr^{3+} 的含量低于 $1 \mu\text{g/mL}$. 晶体生长实验均在水浴恒温槽中用 $1\ 000 \text{ mL}$ 的生长溶液进行, 生长区间为 $60\sim 30^\circ\text{C}$. 温度控制通过 FP21 程控温仪完成, 自动控温精度 $\pm 0.02^\circ\text{C}$. 籽晶为 Z-向籽晶, 尺寸约 $0.5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, 生长方向向下. 采用“正-反-正”方式旋转, 晶转速度为 33 r/min .

溶液中加入 $100 \mu\text{g/mL}$ 的焦磷酸(分析纯), 过热 10°C , 恒温 1 d . 过滤后降温生长晶体.

(ii) KDP 晶体光散射观测. 实验装置的详细说明见另文^[3]. 光源为 LE $\times$ EL 3500 氙离子

1) 王 灿. KDP 晶体生长条件与光散射关系研究. 山东大学硕士毕业论文, 1995

2) Fu Youjun, Gao Zhangshou, Sun Xun, et al. Effects of anions on rapid growth and growth habit of KDP crystals. Progress in Crystal Growth and Character of Materials (待发表)

3) Sun X, Xu X G, Gao Z S, et al. Effect of EDTA on light scatter in KDP crystals. J Crystal Growth (待发表)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-18-1944>

激光器, 输出功率 100 mW, 波长 514.5 nm; 晶体按 Z-向切割(001)面, 切面抛光后置于三维可调的显微载物台上, 使横向入射光垂直于晶体(001)抛光面入射, 纵向用显微镜观测光散射现象, 所用显微镜为日产 Olympus 显微镜, 放大倍数为 50 倍. 实验在室温下进行.

图 1 为 100 $\mu\text{g/mL}$ 焦磷酸掺杂情况下, 散射中心在 KDP 晶体中的分布情况. 光分别从平行和垂直于光轴方向入射. 在垂直入射时 (图 1(a)), 在 KDP 晶体锥面-锥面的生长扇形界(生长鬼影)处没有观察到光散射现象, 可以看到晶体内其余部分布满散射线, 而生长扇形界区域却没有. 同样, 在晶体的柱面没有明显的散射点, 图 1(b)和(c)中可以看到只有锥面有一条散射线.

图 1 KDP 晶体宏观散射分布照片

(a) 扩束入射光垂直于 Z 向; (b) 入射光平行于 Z 轴; (c) 入射光垂直于 Z 轴

超显微方法观察到的光散射在 KDP 晶体中的分布如图 2~4 所示. 图 2 为超显微拍摄的 KDP 晶体锥面光散射照片. 散射颗粒均匀地分布在整個锥面, 尺寸接近, 无明显的取向. 这

图 2 KDP 晶体锥面散射

图 3 KDP 晶体柱面散射

不同于 EDTA 造成的散射现象,也不同于文献观察到的液相包裹物有明显的取向^[7~9].

图 3 为 KDP 晶体柱面的散射情况.与锥面相比较,散射颗粒稀少,与纯 KDP 晶体的光散射情况相近.柱面散射直接难以观察到.

图 4 为接近锥-柱交接面锥面散射点照片.该处的光散射仍十分严重,而且散射点相互连接,形成一定取向的散射线.观察到锥面之间明显的差异尚无文献报道,这种现象产生的原因与该处内应力较大有关.

图 4 KDP 晶体接近锥-柱交界面的锥面散射

2 结果与讨论

由于 KDP 晶体(101)锥面是双层正离子和双层负离子交替堆积而成,因而,锥面的生长速度从界面反应的角度是 $[H_2PO_4^-]$ 的堆积速度决定的,一旦负离子形成稳定的双层平坦面,由于钾离子体积小而且其结合无方向性,很快在锥面上进入晶格,因而锥面总是为正电荷所覆盖.这一界面特征已被高分辨 X 射线衍射所证实^[10].生长过程中,锥面的这一特点使带正电荷的阳离子不易接近,这就是高价金属离子对锥面生长影响不大的主要原因.但这种情况下,带负电荷的阴离子的接近和吸附却易于进行.

KDP 晶体柱面是由正离子与负离子交替排列而成,一般情况下,较容易发生阳离子的吸附.但是当溶液中阴离子含量较高时,可以通过氢键和晶体柱面键合.

KDP 晶体中每个 $[PO_4]^{3-}$ 四面体与相邻的 4 个磷氧四面体之间形成 4 个氢键,其中 3 个存在于最靠近的两负电荷之间,形成负电双层.另一个伸向锥面,穿过 K^+ 组成的正电双层. $[H_2PO_4]^-$ 在溶液中大部分以二聚体状态存在,这种结构与焦磷酸十分相似,这使得焦磷酸很容易进入晶相,阻碍晶体的生长,溶液中 200 $\mu g/mL$ 的焦磷酸就可以完全阻碍晶体锥面的发育,使晶体长成封闭的八面体.焦磷酸等多磷酸盐的阴离子基团在锥面通过静电力和氢键与 KDP 晶体键合,因而显著影响了晶体锥面的结晶习性和光学性质.

本文观察到的焦磷酸对晶体光散射影响的结果与对结晶习性的结果一致.即焦磷酸主要影响 KDP 晶体锥面,而对柱面的影响较小.

由于焦磷酸主要影响晶体的锥面,因此,直接观察到的晶体中散射颗粒并不形成一条连续的光路,在锥面部分有一条明显的亮线,颗粒较大,伴有雾状,柱面部分并不明显.

从微观结构上来看,当焦磷酸盐吸附到生长台阶上,由于其分子体积较大,阻碍了相邻几个基台阶的移动,随着生长过程的进行,宏观台阶继续前进,形成母液包裹物,造成晶体中的光散射现象.

在 Cr^{3+} 影响下,KDP 晶体楔化,柱面呈现 Cr^{3+} 特征的颜色,超显微方法没有观察到晶体的散射,这种情况同样发生在 Fe^{3+} 存在的情况下.我们认为, Cr^{3+} 等三价金属离子,并不是造成晶体散射的主要原因. Cr^{3+} 等金属离子以水合物的形式存在于水溶液中,当其脱水进入晶相时,以 Cr^{3+} 形式存在.由于尺寸的原因^[11],只能阻碍单个台阶的移动,难以形成液相包裹物,不会造成散射.

在 EDTA(乙二胺四乙酸)对 KDP 晶体生长及光散射性质的研究中发现,随着溶液中的 EDTA 含量的增加,KDP 晶体的柱面和锥面的生长速度受到明显抑制,而且晶体光散射现象加剧¹⁾.这种现象同样发生在 H₃BO₃ 掺杂的情况下.与此相反,在三价金属离子存在的情况下,KDP 晶体中却没有观察到明显的光散射.我们认为,影响晶体光散射现象的原因主要来自有机酸、阴离子,而不是金属阳离子.

我们在超显微条件下观察了晶体锥面沿 Z 轴方向的光散射情况.发现掺杂后晶体“帽区”部分的光散射比较严重,其余部分光散射的程度相近.

晶体透过率的测定在室温下进行.所用仪器为 U-3500 光谱仪(HITACHI),190.00~1800.00 nm,光栅直径=4.0 mm.

图 5 和 6 分别为焦磷酸掺杂的 KDP 晶体的锥面和柱面的透过率曲线.表 1 为 KDP 晶体一、二、三倍频波数的透过率.

图 5 锥面透过率曲线

1——纯 KDP 晶体锥面; 2——掺杂后晶体锥面; 3——掺杂后晶体锥面, 4——锥-柱交接面; 5——锥顶区域

图 6 柱面透过率曲线

1——纯 KDP 晶体柱面; 2——掺杂后晶体柱面

表 1 KDP 晶体锥面不同位置透过率

波长/ nm	T(透过率) / %				
	1	2	3	4	5
355	0.823 17	0.843 57	0.859 29	0.768 70	0.883 86
532	0.878 46	0.922 34	0.913 77	0.920 31	0.912 42
1 064	0.878 81	0.876 59	0.879 56	0.878 55	0.874 97

从图 5 中可以看到,焦磷酸掺入晶体之后,晶体的透过波段明显减小,而且在 240~254 nm,出现两个吸收峰,这两个吸收峰正是焦磷酸引起的.从透过率来看,只有晶体锥顶区域的透过率较高.图 6 中焦磷酸进入晶相后,KDP 晶体柱面的截止波段收缩到 400 nm 处,直接导致了晶体三倍频的消失.图 7 为 KDP 和掺杂 KDP 晶体不同扇形区的透过光谱示意图.

3 结论

溶液中的焦磷酸对 KDP 晶体的光学性质有明显的影响,主要表现在焦磷酸进入晶相后加

1) 见 1945 页脚注 3)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2000-45-18-1944>

1947

图7 KDP和掺杂KDP晶体不同扇形区的透过光谱示意图

剧了晶体的散射,影响了晶体的透过率.因此,提高溶液的纯度,消除溶液中焦磷酸等阴离子,是得到高质量KDP晶体的一个前提条件.

致谢 本工作为国家“八六三”高技术计划资助项目.

参 考 文 献

- 1 Burnham A K, Robey H F, Zaitseva N P, et al. Producing KDP and DKDP crystals for the NIF laser. In: Lawrence Livermore National Laboratory Report, UCRL-10-135590. US Department of Energy, 1999. 1~15
- 2 Yokotani A, Sasaki T, Yoshida K, et al. Improvement of the bulk laser damage threshold of potassium dihydrogen phosphate crystals by ultraviolet irradiation. Appl Phys Lett, 1986, 48(16): 1030~1032
- 3 Singleton M F, Cooper J F, Andreson B D, et al. Laser-induced bulk damage potassium dihydrogen phosphate crystal. Appl Phys Lett, 1988, 52(11): 857~859
- 4 颜明山, 吴德祥, 曾金波. 大截面KDP类型晶体的生长. 人工晶体学报, 1986, 15(1): 1~4
- 5 Fu Youjun, Gao Zhangshou, Liu Jiaming, et al. The effect of anionic impurities on the growth habit and optical properties of KDP. J Crystal Growth, 1999, 198-199: 682~694
- 6 高樟寿, 王 灿, 李毅平, 等. 偏磷酸对KDP晶体生长的影响. 人工晶体学报, 1994, 23 (3-4): 52
- 7 Smolski I, De Yoreo J J, Zaitseva N P, et al. Oriented liquid inclusions in KDP crystals. J Crystal Growth, 1996, 169: 741~746
- 8 Joshi M S, Paul B K. Effect of supersaturation and fluid shear on the habit and homogeneity of potassium dihydrogen phosphate crystals. J Crystal Growth, 1974, 22: 321~330
- 9 Van Enckevort W J P, van Janssen R R, van Der Linden W H, et al. Evidence for spiral growth on the pyramidal faces of KDP and ADP single crystals. J Crystal Growth, 1980, 49: 502~514
- 10 Ponomarev G, Govorkov S, Ruderman W. Some mechanisms of defects formation during growth of KDP group crystals. In: Abstracts of ICCG' 12. Israel: Jerusalem, 1998. 76
- 11 Land T A, Matin T L, Potapenko S. Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth. Nature, 1999, 399: 442~445

(2000-04-03 收稿, 2000-06-15 收修改稿)