

文章编号 1004-924X(2019)03-0511-06

不同生长方式和籽晶切向 KDP 晶体的生长及性能

秦梦飞, 许心光*, 王 波, 孙 洵, 程文雍

(山东大学 晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要:磷酸二氢钾(KDP)晶体是一种经典的电光材料,是目前唯一可用于惯性约束核聚变的非线性光学材料。鉴于籽晶和生长方法对 KDP 晶体的生长和质量具有重要的影响,本文采用传统法生长法和点籽晶快速生长法生长 KDP 晶体,通过改变籽晶的种类及切向,不仅减少了晶体的恢复区,同时缩短了晶体的生长周期,生长出高透明度的单晶。对晶体的透过、结晶完整性及损伤等性能进行测试,结果表明,晶体在红外和可见光波段具有较高的透过率;晶体(001)面的衍射强度较强,峰形比较尖锐;相比于 1-on-1 方式,R-on-1 处理使 KDP 的损伤阈值提高了 1.7~2.1 倍,晶体的抗损伤均匀性很高。生长的晶体具有优良的光学性能,籽晶对晶体的生长具有重要的影响。

关键词:KDP 晶体;生长方式;籽晶;光学性能;损伤阈值

中图分类号:O782.9 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20192703.0511

Growth and performance of KDP crystals grown from different methods and seeds

QIN Meng-fei, XU Xin-guang*, WANG Bo, SUN Xun, CHENG Wen-yong

(State Key Lab of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

* Corresponding author, E-mail: xgxu@sdu.edu.cn

Abstract: Potassium dihydrogen phosphate (KDP) crystal is a classic electro-optical material and is the only nonlinear optical material used in the Inertial Confinement Fusion (ICF) program. The growth method and seed have a considerable effect on the quality of KDP crystal. In this study, KDP crystals were grown using both conventional and point-seed rapid-growth methods. By changing the directions of seeds, the regeneration sector was decreased and the length of the growth period was reduced. In addition, the grown crystals were made highly transparent and had no visible defect. Optical transmittance performance, crystalline perfection, and the laser damage threshold were measured. The results show that the crystals have high transmittance in the visible and infrared wavebands, and strong diffraction intensity in (001) face with a sharp peak; the damage thresholds of KDP crystals are improved by 1.7~2.1 with R-on-1 method as compared with 1-on-1 method. The grown crystals exhibit excellent optical performance, and the seeds have a considerable effect on the growth and quality of KDP crystal.

Key words: KDP crystal; growth method; seeds; optical performance; laser damage threshold

收稿日期:2018-10-23;修订日期:2018-11-23.

基金项目:晶体材料国家重点实验室资助课题(No. ZTD-2018-01)

1 引言

磷酸二氢钾(KDP)晶体是一种非常经典的电光材料,随着高功率激光技术和可控核聚变研究的深入,工程上大尺寸光学元件的需求量越来越大。由于KDP晶体能够生长出足够大并满足工程需要的尺寸,作为普克尔斯盒和频率转换的必需材料,KDP类晶体成为惯性约束核聚变工程应用的唯一非线性光学晶体^[1]。

目前,KDP晶体的生长方法主要有传统生长法和点籽晶快速生长法两种^[2]。传统生长法生长较为稳定,晶体均匀性较好,生长晶体尺寸较大,但存在籽晶恢复成帽时间较长、生长速度较慢(1~2 mm/day)及生长周期较长(2 years)的问题。点籽晶快速生长法可以实现籽晶在高过饱和度下全方位地快速生长,生长周期可缩短至三个月,大大提高了晶体的产量,但需要原料具有较高的纯度和溶液稳定性,而且晶体的均匀性有待提高。

近年来,研究人员尝试了很多方法去缩短晶体的生长周期,提高晶体的产率和质量。He Youping 等人用(101)和(011)锥面籽晶避免了恢复成帽过程,生长了高光学质量的KDP晶体^[3]。N. Zaitseva 等人通过在晶体恢复成帽过程中产生特殊的位错结构和改变籽晶的方向来控制KDP和DKDP晶体的尺寸比例^[4]。S. Balamurugan 等人采用 Sankaranarayanan-Ramasamy (SR)法生长了高质量的[100]定向KDP单晶^[5]。S. Dinakaran 等人沿着Ⅱ类位相匹配的方向生长KDP晶体来增加晶体的利用率^[6]。V. I. Salo 等人沿着[101]结晶方向快速生长KDP和DKDP晶体来增加晶体的利用率^[7]。S. K. Sharma 等人利用平顶法来生长高质量和高产量的KDP晶体^[8,9]。Heng Tu 等人利用特制的晶架来生长形状可控的KDP晶体,晶体的产量增加了100%^[10]。由此可见,晶体的生长方式和籽晶对KDP晶体的生长和产率具有重要的影响。本文利用传统生长法和点籽晶快速生长法,采用锥头、Z向和[101]向籽晶生长了KDP晶体,并对生长的KDP晶体的透过率、结晶完整性以及激光损伤阈值等性能进行了表征。

2 实验

2.1 晶体生长

晶体生长装置为5 L密封广口瓶,置于水浴中,通过FP21调节水浴温度,控制精度为 ± 0.01 °C。实验所用的原料均来自上海国药集团生产的高纯KDP,去离子水的电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 。配制好的溶液均经 $0.1 \mu\text{m}$ 孔径的滤膜过滤,在70 °C下过热12 h以上,然后再降温至饱和点以下,晶体开始生长。

快速生长的KDP晶体的锥头部分经切割后作为籽晶,将它固定在生长架上,采用传统生长法生长KDP晶体,由于锥头籽晶恢复区小,相比于Z向籽晶恢复所需的时间大大减小,透明区出现后开始降温,降温速率为 $0.2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{day}$,晶转速率为30 r/min。将快速生长的KDP晶体的Z向和(101)面切片作为籽晶,籽晶尺寸约为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$,采用点籽晶快速生长法进行生长,晶转速率为77 r/min,晶体生长速率约为8 mm/day。详细的生长参数如表1所示,晶体生长示意图如图1所示。

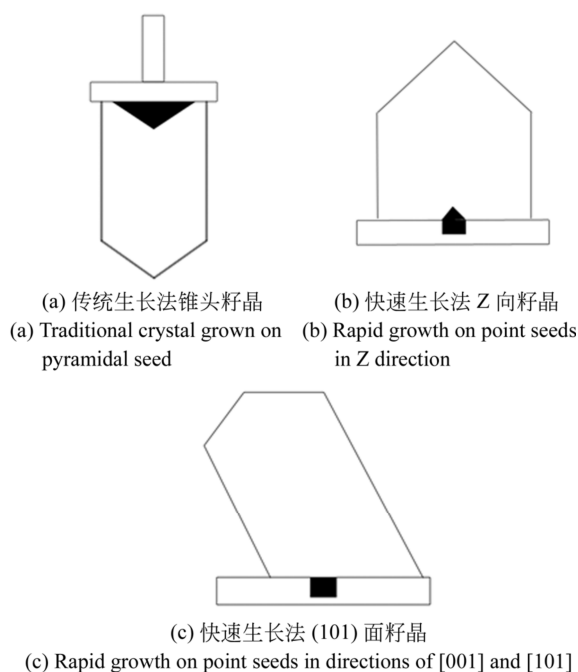


图 1 晶体生长示意图

Fig. 1 Schematic diagram of KDP crystals growth

表 1 KDP 晶体的生长参数

Tab. 1 Growth parameters of KDP crystals

籽晶类型	籽晶尺寸/(mm×mm×mm)	生长区间/℃	降温(生长)速率	转速/(r·min ⁻¹)	生长周期/day
锥头籽晶	40×40×40	55.4—26	0.2℃/day	30	147
Z向点籽晶	10×10×10	55.6—44.8	8 mm/day	77	6
(101)面点籽晶	10×10×10	55.8—45.3	8 mm/day	77	6

2.2 性能表征

实验采用 HITACHI U-3500 型红外线分光光度计对晶体的透过率进行测量,测试波长为 200~2 000 nm,在室温下完成操作。采用 Bruker-axs 公司生产的 D5005 型高分辨 X 射线衍射仪对 KDP 晶体的摇摆曲线进行测试。X 射线管是铜靶,采用 $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.540\ 56\times 10^{-10}$) 辐射,仪器的角分辨率是 $0.000\ 2^\circ$ 。激光损伤测试采用 1 064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光,重复频率为 1 Hz,脉冲宽度为 8 ns,光斑面积为 $0.19\ \text{mm}^2$ 。测量采用 1-on-1 和 R-on-1 两种方式,使用 He-Ne 激光作为成像背景光,通过对比测试样品前后表面和体内的变化来判断损伤状况。

3 结果与讨论

生长出来的晶体如图 2 所示,依次为传统法生长的锥头 KDP 晶体、点籽晶快速生长法生长的 Z 向和 [101] 向 KDP 晶体。传统法生长的锥头 KDP 晶体在籽晶和透明区之间存在微量的恢复区,使得恢复时间大大缩短,生长的透明区宏观上无包藏,透明度高。点籽晶快速生长的 Z 向晶体待恢复成锥后全方位生长,生长出的晶体透明度高,无明显扇形界,无包藏。锥面点籽晶的恢复区相对较少,生长出的晶体具有一大一小的双锥头,宏观方面无缺陷。



图 2 生长出的 KDP 晶体的照片

Fig. 2 Photos of KDP crystals grown from traditional pyramidal seed, point seeds in Z and [101] directions

3.1 透过率测试

对生长完的晶体进行 Z 向切割,分别对锥头和柱面区域进行取样,经过打磨和抛光后,对样品透过率进行测试,测试样品厚度均为 13 mm,试样在 200~1 800 nm 波段的透过率图谱如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,样品的锥头区域在可见到红外波段区域均保持较高的透过率,传统法生长的晶体透过率相对来说较高,虽然它们在紫外区域的透过率略有下降,但是依然能够保持较高的透过率。快速生长的 Z 向和 [101] 向晶体的

柱面区域在可见到红外波段区域同样保持很高的透过率,但当 $\lambda < 355\ \text{nm}$,透过率产生了明显的差别,[101]向晶体柱面的透过率逐渐下降,Z 向晶体柱面的透过率下降幅度较小,如图 3(b)所示。通常情况下,快速生长的 KDP 晶体柱面由于容易吸附金属阳离子从而导致它在紫外区域产生较强的吸收进而使透过率下降,但是本实验中取自晶体底部柱面区域的样品在紫外区域依旧保持较高的透过率,初步判断可能与晶体的生长方式有较大的关联,进一步的研究将在以后的工作中展开。

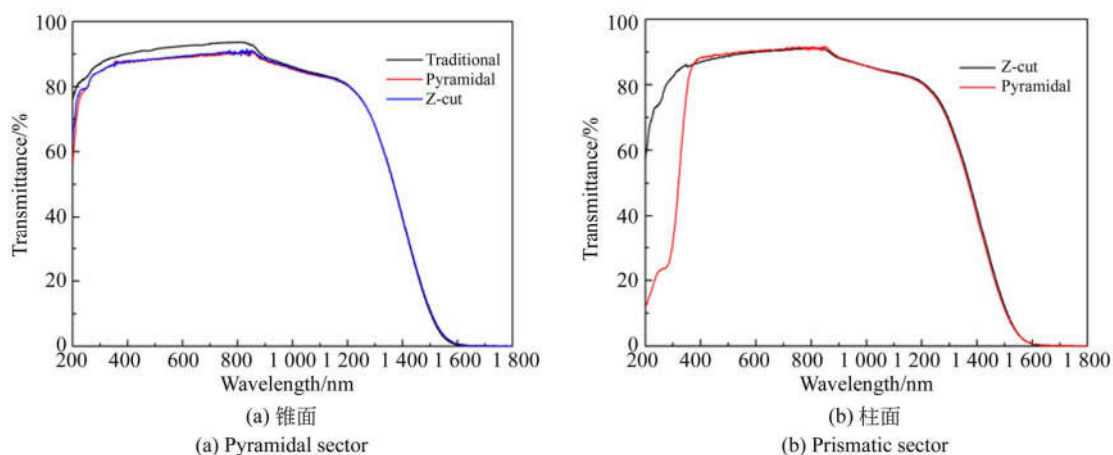
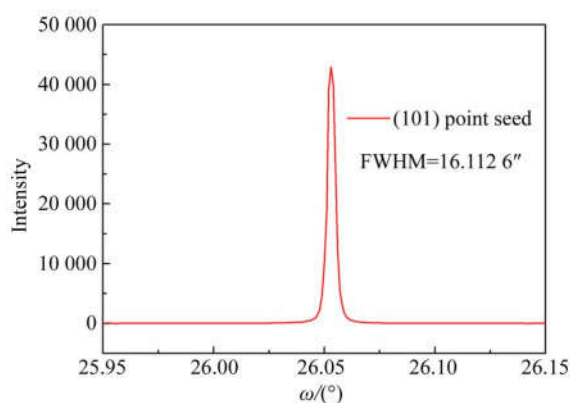
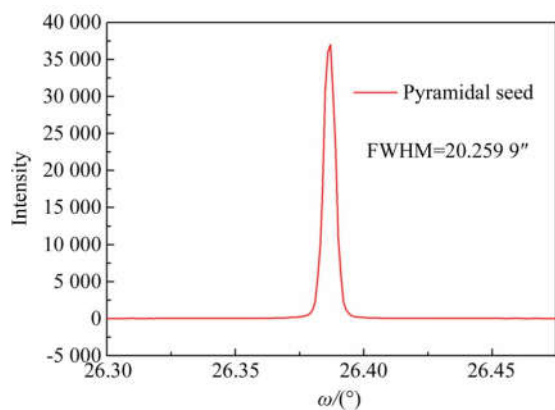
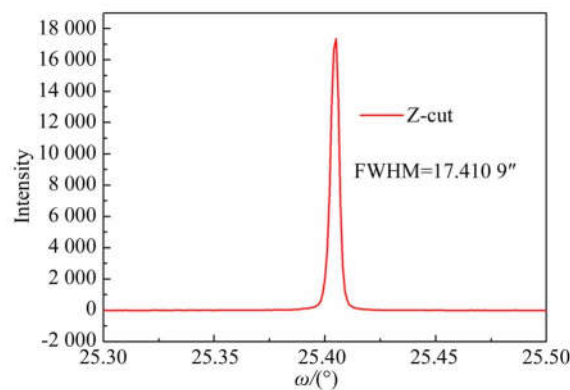


图 3 不同籽晶生长的 KDP 晶体的透过率曲线

Fig. 3 Transmittance of KDP crystals grown from different seeds

3.2 摇摆曲线测试

高分辨 X 射线衍射技术是研究晶体结晶完整性的有效手段,晶体中内应力的存在会影响其摇摆曲线的半峰全宽(Full Width Half Maximum, FWHM)和衍射峰强度。实验中将生长的 KDP 晶体沿着(001)面方向切割成 2 mm 厚的 Z 片,将待测面进行精密抛光后,利用高分辨 X 射线衍射仪对其摇摆曲线进行测试,并对其 FWHM 进行测量,实验结果如图 4~图 6 所示。从图中可以看出,三种方式生长的 KDP 晶体(001)面的衍射强度较强,峰形比较尖锐,对称性比较好,说明晶体结构稳定,无外来杂质引起的缺陷或不规则小晶粒。(001)面的理论 FWHM 为 $10.8''$,与图中的数据对比可以看出实验测得的

图 5 快速(101)面籽晶生长的 KDP 晶体的摇摆曲线
Fig. 5 Rocking curve of rapid growth KDP crystal grown from (101) face seed图 4 传统锥头籽晶生长的 KDP 晶体的摇摆曲线
Fig. 4 Rocking curve of traditional KDP crystal grown from pyramidal seed图 6 快速 Z 向籽晶生长的 KDP 晶体的摇摆曲线
Fig. 6 Rocking curve of rapid growth KDP crystal grown from Z-cut seed

FWHM 与理论值较为接近,说明晶体生长较为均匀,存在的应力较小。传统法生长的锥头 KDP 晶体的 FWHM 偏大,这可能与降温速率有关,传统法生长晶体的生长速度慢,需要的过饱和度较小。实验中降温速率为 0.2 °C/day,籽晶片相对较小,生长过程中会有过饱和度的积累,随着过饱和度的增加,靠近底部锥头部分(取样位置)的生长速率较快,导致应力稍微偏大。

3.3 激光损伤测试

将晶体切割成 Z 向切片,厚度均为 13 mm,经过精密抛光后,对它进行激光损伤测试,测试方式分别为 1-on-1 和 R-on-1。1-on-1 模式是固定能量后,选取十个不同的位置进行激光照射,然后统计晶体的损伤情况,根据结果不断调节激光能量,直至出现损伤为止,对应的能量密度经计算后即是损伤阈值,实验结果如表 2 和图 7 所示。R-on-1 模式是在一个位置照射晶体,然后能量呈阶梯状不断增加,直至晶体出现损伤为止,即可计算出它对应的阈值。为保证实验的准确性,每块晶体至少取三个位置进行测量,能量以 8 的倍数逐级增加。

表 2 KDP 晶体 Z 向切片的激光损伤阈值

Tab.2 Laser damage thresholds of Z-cut KDP crystals (J · cm⁻²)

Sample	1-on-1 LDT	R-on-1 LDT	Normalized LDT (1 064 nm, 3 ns)
(101) point seed	20	35.79	12.25
Pyramidal	19.05	31.58	11.67
Z point seed	21.05	43.16	12.89

从图 7 可以看出,损伤几率曲线走势比较稳定,直至达到损伤阈值后,损伤几率随着能量的增加而增加,这不仅表明了损伤测量的准确性,而且说明这三种籽晶生长的 KDP 晶体均具有较高的抗损伤均匀性。图 8 相对于图 7 表明,激光亚阈值辐照能够显著提高晶体的激光损伤阈值。在本次测试中,相比于 1-on-1 方式,R-on-1 处理使 KDP 晶体的损伤阈值提高了 1.7~2.1 倍,晶体整体的抗损伤均匀性很高。

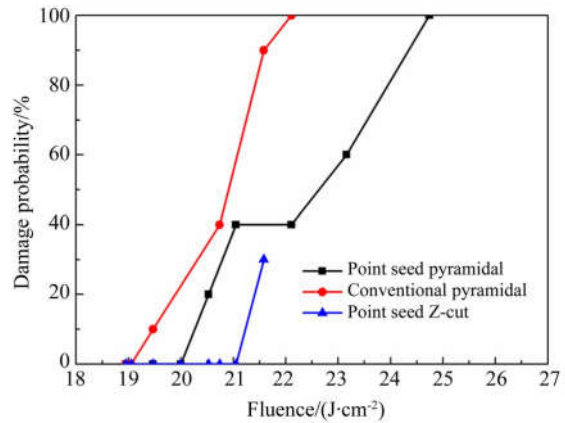


图 7 KDP 晶体 1-on-1 激光损伤概率曲线

Fig. 7 One-on-one laser damage probability curves of KDP crystals grown from different seeds

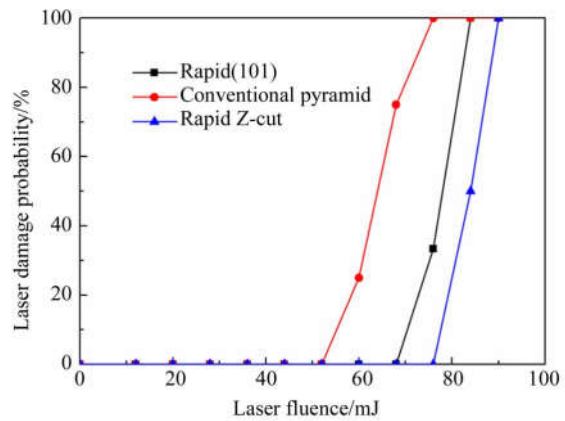


图 8 KDP 晶体 R-on-1 激光损伤概率曲线

Fig. 8 R-on-1 laser damage probability curves of KDP crystals grown from different seeds

4 结 论

本文采用传统生长法和点籽晶快速生长法,通过使用锥头籽晶、Z 切籽晶和(101)面籽晶成功生长出光学质量良好的、无宏观缺陷的 KDP 晶体。实验表明,锥头籽晶和锥面籽晶的恢复区很少,尤其是传统锥头生长法,可大大减少晶体恢复的时间和成本。通过对晶体透过率、结晶完整性及激光损伤等性能的测试,结果表明,KDP 晶体均具有优良的光学性能,能够满足工程应用需求。比较三种方式生长晶体间性能的差异可以看出,生长方式和籽晶对晶体性能同样具有重要影响,通过合理改变生长条件可以提高晶体的性能并降低生产成本。

参考文献:

- [1] ZAITSEVA N P, DE YOREO J J, DEHAVEN M R, *et al.*. Rapid growth of large-scale (40 – 55 cm) KDP crystals [C]. *Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference. International Society for Optics and Photonics*, 1997, 3047: 404-415.
- [2] DE YOREO J J, BURNHAM A K, WHITMAN P K. Developing KH_2PO_4 and KD_2PO_4 crystals for the world's most power laser [J]. *International Materials Reviews*, 2002, 47(3): 113-152.
- [3] HE Y, ZENG J, WU D, *et al.*. New technology of KDP crystal growth [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 169(1): 196-198.
- [4] ZAITSEVA N, CARMAN L, SMOLSKY I. Habit control during rapid growth of KDP and DKDP crystals [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 241(3): 363-373.
- [5] BALAMURUGAN S, RAMASAMY P. Growth and characterization of unidirectional $\langle 100 \rangle$ KDP single crystal by Sankaranarayanan-Ramasamy (SR) method [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2009, 71(5): 1979-1983.
- [6] DINAKARAN S, VERMA S, DAS S J, *et al.*. Investigations for obtaining enhanced SHG element of KH_2PO_4 crystal [J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(7): 1809-1812.
- [7] SALO V I, VORONOV A P, TKACHENKO V F, *et al.*. Growth of KDP single crystal blocks in defined crystallographic direction [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 337(1): 13-19.
- [8] SHARMA S K, VERMA S, SINGH Y, *et al.*. Growth technique to increase the device purpose yield of a KDP crystal and assessment of its quality using X-ray and optical techniques [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2013, 15(46): 9955-9962.
- [9] SHARMA S K, VERMA S, SINGH Y, *et al.*. Investigations of structural defects, crystalline perfection, metallic impurity concentration and optical quality of flat-top KDP crystal [J]. *Optical Materials*, 2015, 46: 329-338.
- [10] TU H, ZHAO Y, YUE Y, *et al.*. Shape-controlled growth and characterization of a large KDP crystal [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2015, 17(35): 6669-6673.

作者简介:



秦梦飞(1991—),男,山东莱阳人,博士研究生,2014年于长春理工大学获得学士学位,主要从事大尺寸KDP晶体的生长及性能研究。E-mail: 1083804362@qq.com

导师简介:



许心光(1964—),男,博士,教授,博士生导师,1987年于山东大学获得学士学位,1999年、2002年于山东大学晶体材料研究所分别获得理学硕士、博士学位,主要研究领域为晶体物理、晶体器件、非线性光学和超大口径晶体生长与加工等。E-mail: xgxu@sdu.edu.cn