

На правах рукописи

Ершов Владимир Петрович

**СКОРОСТНОЙ РОСТ МОНОСЕКТОРИАЛЬНЫХ
ПРОФИЛИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ГРУППЫ KDP**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Нижний Новгород – 2007

Работа выполнена в Институте прикладной физики Российской академии наук, г. Нижний Новгород.

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор **Беспалов Виктор Иванович**
и доктор физико-математических наук
Бабин Алексей Александрович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Рашкович Леонид Николаевич
кандидат физико-математических наук, с.н.с.
Каверин Борис Сергеевич

Ведущая организация: Институт кристаллографии Российской
академии наук, г. Москва

Защита состоится 17 октября 2007 г., в 14 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном
университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: Нижний Новгород, пр.
Гагарина, 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ННГУ
им. Н. И. Лобачевского.

Автореферат разослан "07" сентября _ 2007 г.

Отзывы направлять по адресу: 603950 Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
корп. 3.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор

А. И. Машин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Ведущиеся в последние годы исследования по взаимодействию излучения мощных лазеров оптического диапазона с веществом показали возможность решения в ближайшем будущем одной из фундаментальных задач: получения управляемой термоядерной реакции (путем квазиоднородного обжатия Д-Т мишени мощными импульсами излучения). Строительство соответствующих экспериментальных лазерных систем - драйверов термоядерного реактора сейчас ведут Россия (проект «Искра»), США (проект "National Ignition Facility), Франция (проект "Megajoule"), Япония (проект "Gekko") и другие страны.

Как известно, самыми мощными и высокоэффективными являются лазерные системы на неодимовом стекле и на иоде. Эти лазеры генерируют излучение ближнего ИК-диапазона (длина волны $\lambda = 1,06$ мкм и $\lambda = 1,315$ мкм). Между тем, для применений в УЛТС (управляемом лазерном термоядерном синтезе) необходимо излучение видимого и ближнего УФ-диапазона. Наиболее эффективным способом получения такого излучения является преобразование ИК-излучения (неодимовых или йодных лазеров) в коротковолновое излучение путем генерации гармоник в нелинейных кристаллах. Многочисленные исследования показали, что наиболее подходящими для этих целей являются кристаллы KDP (KH_2PO_4) и их дейтерированные аналоги DKDP (KD_2PO_4). Необходимая апертура элементов – до 410 мм при толщине 10 – 15 мм, требуемое количество таких элементов – сотни штук.

Существовавшие до 80-х годов "традиционные" методы выращивания кристаллов не удовлетворяли этим требованиям, так как скорости роста кристаллов, которые они могли обеспечить – не больше 1 мм/сут вдоль оси z – потребуются несколько лет, чтобы получить заготовку для изготовления, как минимум, одного элемента. В течение такого периода времени практически невозможно обеспечить безотказную работу кристаллизационной аппаратуры и систем автоматизации процесса роста.

Цели диссертационной работы

Основной целью диссертационной работы была разработка метода скоростного выращивания моносекториальных большеапертурных монокристаллов группы KDP для мощных лазерных систем.

Научная новизна работы и основные положения, выносимые на защиту

Научная новизна диссертационной работы определяется полученными оригинальными результатами. На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Выращивание монокристаллов группы KDP возможно со скоростями существенно (в 10 – 20 раз) превышающими скорости роста в традиционных методах роста. При этом их оптическое качество не уступает кристаллам, получаемым традиционными методами, а по некоторым параметрам превосходит их.

2. Экспресс-методика и аппаратура для оценки качества раствора, предназначенного для выращивания крупных кристаллов могут быть созданы на основе анализа экспериментальной зависимости скорости роста граней небольшого ($\sim 2 \times 2 \times 5$ мм³) кристалла, растущего в исследуемом растворе от пересыщения.

3. Управление скоростями роста граней призмы {100} и граней бипирамиды {101} монокристаллов группы KDP возможно за счет добавления ортофосфорной кислоты к водному раствору солей KDP или DKDP. Это обстоятельство можно использовать для скоростного выращивания моносекториальных кристаллов.

4. Оценки, проводимые в рамках модели дислокационного послойного роста грани кристалла в растворе при учете неоднородной толщины диффузионного слоя вдоль грани дают возможность определить условия, при которых на грани начинают образовываться дефекты, а также условия выживания и смены ведущих центров роста.

5. Источником паразитных кристаллов в рабочем растворе могут быть капли раствора на сухих деталях кристаллизатора.

Практическое значение работы состоит в разработке метода скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов группы KDP, а также в разработке метода экспресс-анализа ростового качества растворов.

Апробация работы

Работа выполнена в Институте прикладной физики РАН. Результаты, приводимые в данной диссертации, опубликованы в 37 печатных работах. Из них – 12 статей в реферируемых изданиях, 15 тезисов докладов и 3 патента.

Материалы, вошедшие в работу, докладывались на семинарах ИПФ РАН и были представлены на международных и национальных конференциях ICCG 1980, 1986, 1998, 2001; IX conference on quantum electronics and nonlinear optics, 1980; Всесоюзный семинар «Тепломассоперенос при росте кристаллов 1985; Всесоюзная конференция «Состояние и перспективы развития методов получения кристаллов», Харьков, 1985; НКРК 2002, 2004.

Структура и объем диссертационной работы

Работа состоит из введения, 4 глав и списка литературы. Она изложена на 146 страницах, и содержит 59 рисунков, 8 таблиц и список литературы из 80 наименований.

Личный вклад

Приведенные в диссертационной работе результаты получены автором лично или при его непосредственном определяющем участии.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении работы изложены актуальность выбранной темы, состояние проблемы к началу работ по скоростному выращиванию, цель и задачи исследования, а также приведена краткая аннотация содержания работы по главам.

В первой главе приведен краткий обзор традиционных и скоростных методов выращивания кристаллов группы KDP, применяющихся по настоящее время, в том числе и метод скоростного выращивания, разработанный в ИПФ РАН. Различные варианты традиционных методов выращивания водорастворимых кристаллов подробно изложены в различных монографиях и статьях. В основном эти варианты отличаются друг от друга способами создания пересыщения в растворе (за счет изменения температуры, за счет испарения растворителя и др.) и способами перемешивания раствора около кристалла (за счет мешалки, за счет вращения кристалла и др.). Все известные традиционные методы выращивания кристаллов типа KDP характеризуются следующими чертами:

1. Рост ведется в направлении оси z только за счет граней бипирамиды.
2. Слабая интенсивность движения раствора около растущих граней.
3. Скорость роста вдоль оси z кристалла обычно не превышает 1 мм/сут.

Первая известная публикация, посвященная ускоренному выращиванию водорастворимых кристаллов, появилась в 1945 г. [1*]. Авторы добились существенного ускорения роста кристаллов сегнетовой соли за счет увеличения интенсивности перемешивания раствора около кристалла. Автор патента от 1957 г. Н. George [2*] предложил конструкцию кристаллизатора для выращивания кристаллов ADP, в котором перемешивание раствора около растущих граней кристалла организовано так, что потоки раствора, истекающие из системы сопел, направлены перпендикулярно граням растущего кристалла. Начиная с конца 70-х годов в ИПФ РАН начались проводиться эксперименты по выращиванию кристаллов KDP и DKDP в кристаллизационных камерах – рост кристалла

искусственно ограничивался во всех направлениях кроме одного так, чтобы рост происходил только за счет одной грани (моносекториальный рост). Эти эксперименты положили начало созданию и развитию метода скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов из водных растворов (метод ИПФ РАН) [2]. Подробно этот метод рассмотрен ниже.

В работе [3*] впервые сообщается о выращивании кристаллов ADP и KDP из точечных затравок. Скорости роста граней кристалла примерно на порядок превышали скорости роста при обычных методах выращивания. Выращивание проводилось на затравке размерами $5 \times 5 \times 5$ мм³, укрепленной на вращающейся платформе, с осью Z, направленной вверх. Метод скоростного выращивания на точечной затравке получил дальнейшее развитие в МГУ и Ливерморской национальной лаборатории им. Лоуренса (LLNL) в США.

Во второй главе приводится принципиальная схема метода скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов и сформулированы необходимые условия его осуществления. Метод скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов состоит в следующем. Затравка в виде пластины, вырезанной параллельно одной из естественных граней кристалла, помещается на дно специальной кристаллизационной камеры (формы), обычно прямоугольного или круглого сечения и с вертикальными боковыми стенками. Размеры поперечного сечения и ориентация рабочей грани затравки относительно стенок камеры выбираются такими, чтобы полученный в процессе выращивания кристалл по своим размерам и ориентации максимально соответствовал форме и ориентации оптического элемента (элементов), который будет затем из него изготовлен.

Необходимыми условиями скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов являются:

1. Отношение скоростей роста основной и смежной с ней граней должно быть таким, чтобы ребра между основными и смежными с ней гранями по мере роста кристалла перемещались в сторону смежных граней. В противном случае кристалл не будет моносекториальным. На рис. 1 в качестве примера изображена схема выращивания моносекториального кристалла группы KDP гранью (101). Условие отношения скорости роста смежной $R_{см}$ и основной (рабочей) грани $R_{осн}$ определяется выражением

$$\frac{R_{см}}{R_{осн}} > \frac{\cos(\alpha + X)}{\cos(X)},$$

где α – угол между нормалью к рабочей и смежной граням; X – угол между нормалью к рабочей грани и плоскостью, образованной осью кристаллизационной камеры и ребром между рабочей и смежной гранями. Для обеспечения моносекториального роста кристаллов KDP и DKDP в

большинстве случаев требуется, чтобы скорости роста граней призмы и бипирамиды были близки. Практически это достигается использованием максимально чистого сырья для приготовления растворов и увеличением пересыщения при росте, что в свою очередь приводит к увеличению скорости роста кристалла.

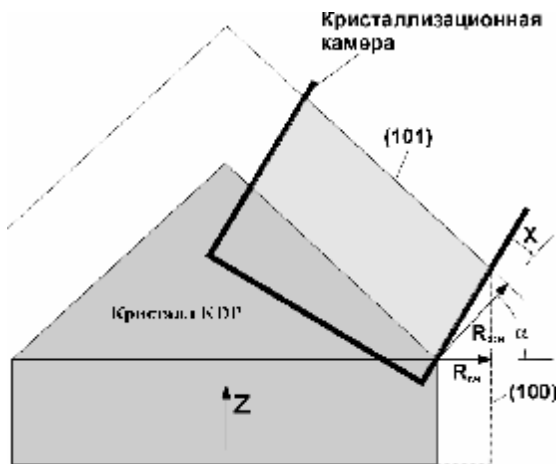


Рис. 1. Схема выращивания моносекториального кристалла KDP гранью (101): α – угол между нормальными к рабочей и смежной граням, X – угол между нормалью к рабочей грани и плоскостью, образованной осью кристаллизационной камеры и ребром между рабочей и смежной гранями.

2. Интенсивное перемешивание раствора около растущей грани (граней). Увеличение пересыщения раствора обычно приводит к увеличению вероятности возникновения дефектов на растущей грани (точечные и площадные включения и др.). Очевидно, что для уменьшения вероятности появления таких дефектов необходимо увеличить интенсивность движения раствора около кристалла и по возможности обеспечить одинаковость этого движения около всех участков грани.

3. Обеспечение устойчивости раствора к спонтанной кристаллизации. Такие факторы, как высокое пересыщение и интенсивное движение раствора, необходимые для осуществления скоростного выращивания, существенно повышают вероятность спонтанной кристаллизации.

Преимущества метода скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов по сравнению с традиционными методами можно кратко сформулировать следующим образом.

1. Сокращение времени выращивания вследствие увеличения скорости роста в десятки раз.

2. Дополнительное сокращение времени выращивания и сведение к минимуму отходов при изготовлении оптических элементов за счет выбора конфигурации ростовой камеры и вида затравки.

3. Моносекториальность получаемых образцов, что приводит к отсутствию оптических неоднородностей на границах секторов роста граней.

Третья глава посвящена исследованиям, направленным на решение проблем, возникающих при реализации метода скоростного выращивания, а также совершенствованию этого метода. Основными проблемами являются следующие:

- а) морфологическая неустойчивость растущей грани;
- б) вредное влияние примесей на кинетику роста и качество кристаллов;
- в) паразитная кристаллизация.

В разделе 3.1 теоретически и экспериментально исследовано влияние пространственной неоднородности толщины диффузионного слоя около растущей из раствора по дислокационному механизму грани кристалла на ее морфологию и скорости движения ступеней в различных точках грани. Неоднородность толщины диффузионного слоя обусловлена неоднородностью гидродинамических условий около растущей грани. Грани кристаллов группы KDP растут по дислокационному механизму – на грани имеется один или несколько центров роста (выходов винтовых дислокаций), которые генерируют ступени, распространяющиеся вдоль поверхности грани.

Нормальная скорость роста R грани одинакова в каждой точке грани и соответствует частоте генерации ступеней центром роста, которая определяется пересыщением σ_{sc} раствора около этого центра роста.

При пространственно неоднородной толщине диффузионного слоя пересыщение у поверхности также неоднородно, что в конечном итоге приводит к неоднородности локальных наклонов – величина локального наклона p увеличивается с увеличением толщины диффузионного слоя. Получено в общем виде выражение, связывающее локальный наклон $p(\mathbf{r})$ вицинальной грани относительно сингулярной грани в точке с координатой \mathbf{r} с толщиной диффузионного слоя $\delta(\mathbf{r})$ в этой точке. При известных функциональных зависимостях скорости движения ступеней $V_{st}(\sigma_s)$ от пересыщения σ_s и нормальной скорости роста грани $R(\sigma_{sc})$ зависимость локального наклона p от координаты на поверхности \mathbf{r} определяется следующим выражением:

$$p(r) = \frac{R}{V_{st}(\varphi(R) - R \cdot K \cdot (\delta(r) - \delta_c))},$$

где K – постоянная для данного раствора; \mathbf{r} – координата произвольной точки растущей грани; $\varphi(R)$ – функция, обратная функции $R(\sigma_{sc})$, δ_c –

толщина диффузионного слоя около ведущего центра роста. В тех точках грани, где p превышает некоторое критическое значение $p_{кр}$, с большой долей вероятности могут возникнуть нависания ступеней с последующим образованием включений маточного раствора [4*]. Отсюда требование к пространственной однородности диффузионного слоя можно сформулировать следующим образом: для бездефектного роста грани кристалла толщина диффузионного слоя вдоль грани не должна превышать критического значения $\delta_{кр}$, равного:

$$\delta_{кр} = \delta_c + \frac{\varphi(R) - \psi(R/p_{кр})}{R \cdot K},$$

где $\psi(V_{st})$ – функция, обратная функции $V_{st}(\sigma_s)$. Отсюда, в частности, следует, что критическая величина диффузионного слоя зависит не только от функциональных зависимостей $R(\sigma_{sc})$ и $V_{st}(\sigma_s)$, но и от величины скорости роста грани R , а также от значения величины диффузионного слоя около ведущего центра роста δ_c .

В диссертационной работе было получено аналитическое выражение для распределения концентрации раствора и толщины диффузионного слоя вблизи кристаллической грани, послонно растущей в касательном ламинарном потоке раствора. Согласно этому выражению, толщина диффузионного слоя около растущей грани кристалла, равна

$$\delta = b \cdot U_\infty^{-1/2} \cdot x^{1/2}; \quad b = 2.17 \cdot D^{1/3} \cdot \nu^{1/6},$$

где ν – кинематическая вязкость раствора, U_∞ – скорость набегающего потока, D – коэффициент диффузии раствора, x – расстояние от края грани, на который набегают поток раствора. Результаты экспериментальной проверки, проведенной для роста грани (100) кристалла KDP, находятся в хорошем согласии с этим выражением для δ .

Определены условия выживания и смены ведущего центра (центров) роста на растущей из раствора грани кристалла. Как правило, плотность дислокаций или пучков дислокаций, выходящих на поверхность грани водорастворимого кристалла, равна $10^1 - 10^3 \text{ см}^{-2}$. Таким образом, на поверхности крупной грани (размерами более чем 1 см) имеется довольно большое количество потенциальных центров роста – источников ступеней. При заданной величине пересыщения в объеме раствора σ_∞ ведущим будет тот потенциальный центр роста, для которого величина скорости роста

$$R = \frac{\sigma_\infty - \varphi_i(R)}{K \cdot \delta_i}$$

будет максимальной. Здесь $\varphi_i(R)$ – функция, обратная функции $R(\sigma_{sc})$ для i -го потенциального центра роста, δ_i – толщина диффузионного слоя около i -го потенциального центра роста. При изменении гидродинамических

условий около грани может смениться ведущий центр роста. На рис. 2 показаны этапы смены центра роста 1 на центр роста 2 на грани (100) KDP, которые наблюдались при проведении экспериментов по исследованию влияния изменения скорости потока раствора на морфологию грани. При скорости потока $U_{\infty} = 44$ см/с ведущим был центр роста 1. При уменьшении скорости потока до 5 см/с появляется холмик, соответствующий центру 2, находящемуся ближе к краю грани, на которую набегают поток раствора.

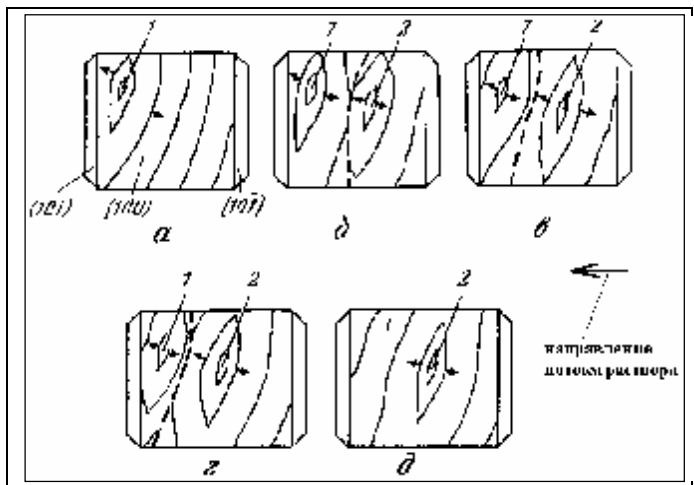


Рис. 2. Последовательные этапы смены ведущего центра роста 1 на центр роста 2 на грани (100) кристалла KDP после уменьшения скорости потока раствора при постоянном пересыщении. Размеры грани $\sim 10 \times 10$ мм². Сплошными линиями схематически показаны ступени, распространяющиеся от вершин холмиков; стрелками указаны направления движения ступеней; штриховыми линиями показаны места встречи ступеней от холмиков роста 1 и 2.

Через 10 – 15 минут центр роста 2 полностью подавляет первоначальный источник ступеней (центр роста 1). Восстановление исходной скорости потока приводит к тому, что ведущим вновь становится центр роста 1.

В разделах 3.2 и 3.3 описывается метод экспресс-анализа качества растворов для выращивания кристаллов группы KDP. Суть метода состоит в оценке степени загрязненности вредными примесями раствора, предназначенного для выращивания кристаллов группы KDP, по виду экспериментальной зависимости скорости роста граней {100} от пересыщения σ_{∞} . Примеси, находящиеся в растворе, как правило, оказывают вредное влияние на рост и качество кристаллов группы KDP.

Примеси ионов 3-валентных металлов ухудшают качество кристаллов группы *KDP* и замедляют рост граней призмы, но не оказывают заметного влияния на рост граней бипирамиды. На рис. 3 представлены типичные зависимости нормальной скорости граней призмы кристалла *KDP* в растворах с различным содержанием примесей ионов 3-валентного железа. Чем больше концентрация примеси, тем больше соответствующие кривые смещаются вправо – в область высоких пересыщений. В результате многочисленных измерений было установлено, что примеси, неизбежно накапливающиеся в рабочих растворах, многократно используемых для выращивания кристаллов, оказывают действие, аналогичное действию примесей

3-валентных металлов. Исходя из этого был предложен метод оценки качества раствора на основе измерения зависимости скорости роста граней призмы от пересыщения и сравнения ее с «эталонными» зависимостями, соответствующими чистому раствору и растворам с определенными концентрациями примеси Fe^{3+} . Практически для оценки тестируемого раствора измеряется зависимость скорости роста от пересыщения и затем полученная кривая сравнивается с эталонными. Если эта кривая попадает в незатененную область (рис. 3), то данный раствор считается пригодным для использования. Это соответствует тому, что тормозящее действие примесей в тестируемом растворе меньше, чем тормозящее влияние примеси Fe^{3+} в концентрации 16 ppm. Серии экспериментальных эталонных кривых были построены для растворов *KDP* и *DKDP* различного макросостава при различных температурах насыщения, находящихся в интервале $\sim 20 \div 60$ °C.

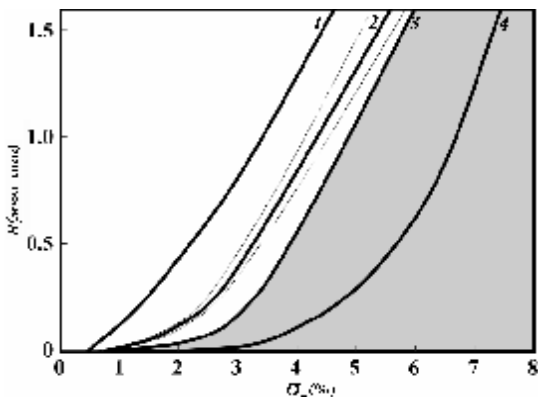


Рис. 3. Зависимости скорости роста граней {100} *KDP* от пересыщения при различных концентрациях примеси Fe^{3+} в растворе. Раствор *KDP* с добавкой H_3PO_4 ; концентрация H_3PO_4 – 9,8% по отношению к растворителю (вода + кислота). 1 – $C_{\text{Fe}} < 1$ ppm; 2 – $C_{\text{Fe}} = 10$ ppm; 3 – $C_{\text{Fe}} = 16$ ppm; 4 – $C_{\text{Fe}} = 40$ ppm. Температура насыщения растворов $\sim 36,4$ °C. Рост в режиме свободной конвекции кристаллов размерами $\sim 2 \times 2 \times 3$ мм.

Каждая кривая – результат усреднения 6 – 12 независимых измерений. Пунктирными линиями отмечен коридор погрешности измерения среднего для кривой 2.

Для измерения зависимости скорости роста от пересыщения была разработана лазерная поляризационно-интерференционная установка, позволяющая измерять прирост грани кристалла группы KDP с погрешностью до 0,02 мкм. В основу метода измерения прироста кристалла положен способ, предложенный в [5*]. Схема установки и внешний вид кюветы с раствором и кристаллом представлены на рис. 4.

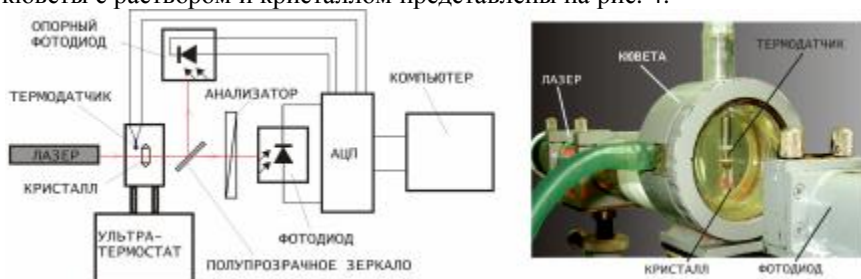


Рис. 4. Принципиальная схема лазерной поляризационно-интерференционной установки для исследования кинетики роста двулучепреломляющих кристаллов и внешний вид кюветы с раствором и кристаллом.

Затравочный кристалл, размерами $\sim 3 \times 3 \times 4$ мм помещается в термостатированную кювету с исследуемым раствором. В процессе измерений температура раствора автоматически меняется по заданной программе. Разность фаз о- и е- пучков лазерного излучения меняется с приростом толщины кристалла, что приводит к изменению интенсивности излучения, падающего на основной фотодиод. Температура раствора и интенсивность излучения, падающего на основной и опорный фотодиоды регистрируются компьютером. Процесс измерения проходит в автоматическом режиме и занимает несколько часов. После завершения процесса измерения накопленные в памяти компьютера данные с помощью специальной программы преобразуются в зависимости скорости роста грани кристалла от пересыщения σ_{∞} раствора.

Раздел 3.4 посвящен исследованию влияния кислотности раствора на кинетику роста граней и качество кристаллов KDP и DKDP. Добавка ортофосфорной кислоты к водному раствору KDP или DKDP приводит к увеличению скорости роста граней кристалла (при том же пересыщении), растущего в нем, причем увеличение скорости роста граней {100} значительно больше, чем для граней {101}. Изменяя концентрацию кислоты, можно изменять отношение скоростей роста граней призмы и бипирамиды, что важно при осуществлении скоростного роста моносекториальных кристаллов. На рис. 5 изображены графики

зависимостей скорости роста граней кристаллов KDP от пересыщения в растворе стехиометрического раствора и в растворе с концентрацией ортофосфорной кислоты, равной приблизительно 10%. Причину увеличения скоростей роста граней кристаллов с увеличением концентрации кислоты можно объяснить тем, что добавление ортофосфорной кислоты способствует тому, что примеси в растворе переходят в неактивное (с точки зрения их способности тормозить движение ступеней) состояние. Так, из результатов работы [6*] следует, что растворимость соединений MPO_4 увеличивается с увеличением кислотности растворов, поэтому, согласно правилу Руффа [4*], адсорбция примесей на грани кристалла, а значит и их тормозящее действие должны уменьшаться.

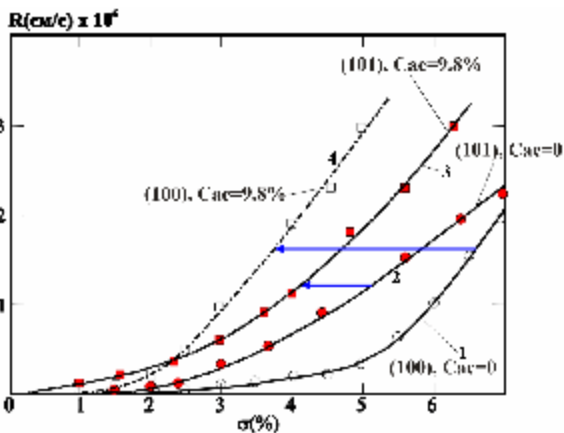


Рис. 5. Зависимости скоростей роста граней (100) и (101) кристалла KDP в растворе стехиометрического состава (кривые 1, 2) и в растворе с концентрацией ортофосфорной кислоты 9,8% (кривые 3, 4). Температура насыщения растворов 42 – 43 °С.

Из результатов исследований и многолетней практики следует, что состав раствора: KN_2PO_4 (KD_2PO_4) + H_2O (D_2O) + ортофосфорная кислота (дейтерированная ортофосфорная кислота) с массовой концентрацией по отношению к растворителю (кислота + вода) равной $\sim 10\%$ является оптимальным для скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов KDP и DKDP.

В разделе 3.5 рассматривается проблема спонтанной кристаллизации, которая оказалась, пожалуй, самой сложной проблемой при отработке метода скоростного выращивания.

При вышеописанном методе скоростного выращивания кристаллов группы KDP пересыщение рабочего раствора составляет в зависимости от температуры 3 ÷ 5%. Практика выращивания кристаллов показывает, что образование паразитных кристаллов в рабочем растворе кристаллизатора

при таких пересыщениях явление довольно частое. Интенсивное перемешивание раствора, необходимое для осуществления скоростного выращивания, в этом случае часто приводит к массовой кристаллизации, что заставляет прекращать процесс выращивания. Литературные данные [7*], а также наши исследования показывают, что растворы KDP и DKDP при определенных условиях могут длительное время выдерживать значительно большие пересыщения (до 40 ÷ 50%). Основными причинами уменьшения метастабильной зоны в реальных рабочих условиях выращивания кристаллов считаются гетерогенное зародышеобразование и вторичное зародышеобразование.

Одной из возможных причин массовой кристаллизации в кристаллизаторах является кристаллизация раствора в изолированных от основного раствора каплях раствора, неизбежно присутствующих на стенках деталей кристаллизатора выше уровня раствора. Расчетные оценки некоторых типичных ситуаций показали, что в зависимости от пространственного распределения температуры в воздушном пространстве кристаллизатора, местоположения капли раствора и ее температуры пересыщение в ней может сильно превышать пересыщение в основном объеме раствора. Оценки основывались на том факте, что концентрация раствора в капле (а значит, и пересыщение) зависят от ее температуры и давления водяных паров около нее, а давление насыщенного пара над каплей подчиняется закону Рауля. Если пересыщение в капле превысит критическое значение, то в капле произойдет кристаллизация. Кристаллы в капле, попадая в основной раствор, дают начало массовой кристаллизации. На рис. 6 и 7 изображены графики зависимостей пересыщения капель от их температуры при двух различных температурных условиях в воздушном пространстве кристаллизаторов. В первом случае весь кристаллизатор полностью термостатирован. В этом случае сравнительно небольшое (~ 1 °C) увеличение температуры капли приводит к тому, что пересыщение в ней превысит критическое и в ней возникнут кристаллы. Рисунок 7 соответствует ситуации, которая обычно имеет место при выращивании водорастворимых кристаллов: уровень раствора немного выше уровня верхней крышки термостата. Если температура раствора выше комнатной, то очевидно, что температура на внутренней поверхности деталей кристаллизатора, находящихся выше уровня раствора, будет ниже, чем температура раствора. В этом случае возникает конвекция воздуха под крышкой и постоянно происходит процесс испарения воды с поверхности раствора с последующей конденсацией её на холодных стенках – они покрыты каплями воды. Капли воды по мере увеличения их размеров стекают в раствор. Очевидно, что минимально возможное давление водяного пара в какой-либо порции воздуха равно давлению насыщенного водяного пара над водой при минимальной температуре T_{\min} в воздушном пространстве под крышкой кристаллизатора. Если в результате конвекции

эта порция воздуха придет в соприкосновение с каплей раствора, то начнется процесс выравнивания давления пара в воздухе и давления насыщенного пара над каплей, в результате чего пересыщение в капле увеличится. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока концентрация раствора в капле (а значит, и пересыщение) не станет такой, при которой давление насыщенного пара над каплей будет равно давлению насыщенного пара в окружающей ее атмосфере. Из графика на рис. 7, соответствующего реальной ситуации видно, что наибольшее возможное пересыщение в капле раствора значительно превышает критическое, что приводит к кристаллизации в ней.

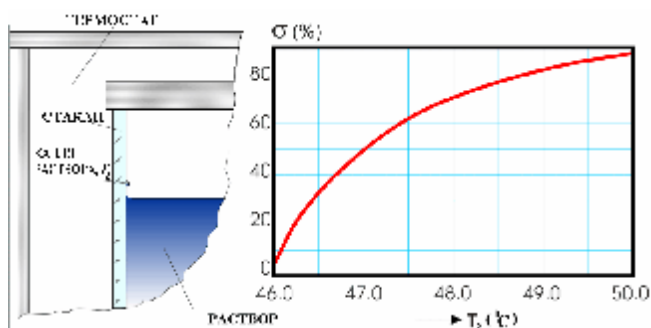


Рис. 6. Пересыщение σ в капле раствора на стенке банки в зависимости от ее температуры. Кристаллизатор полностью термостатирован. Раствор KDP стехиометрического состава, температура насыщения $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, температура раствора $46\text{ }^{\circ}\text{C}$.

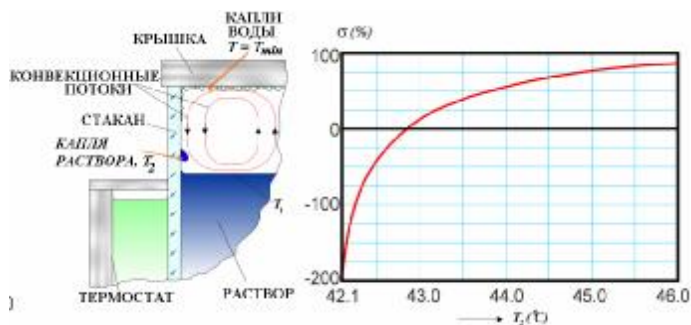


Рис. 7. Не полностью термостатированный кристаллизатор. Максимально возможное пересыщение σ в капле раствора в зависимости от ее температуры T_2 . Раствор KDP стехиометрического состава, температура насыщения $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\min} = 42\text{ }^{\circ}\text{C}$,

$T_{\max} = T_1 = 46 \text{ }^\circ\text{C}$ – минимальная и максимальная температуры внутренних поверхностей кристаллизатора в воздушном пространстве над раствором.

В главе 4 описано современное состояние метода скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов.

В разделах 4.1 – 4.8 изложен метод скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов группы KDP. Схема установки изображена на рис. 8. Сформулированы требования к кристаллизационной аппаратуре, подробно описана методика подготовки и выращивания кристаллов. Размеры выращиваемых кристаллов – до $450 \times 470 \times 60$ мм. На рис. 9 представлена фотография одного из таких кристаллов.

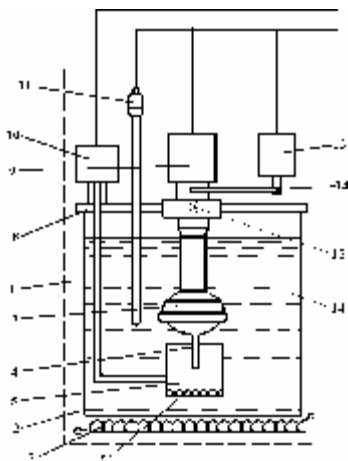


Рис. 8. Схема кристаллизационной установки для скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов из растворов: 1 – кристаллизатор; 2 – стакан; 3 – помпа; 4 – сопло помпы; 5 – кристаллизационная камера; 6 – кристалл; 7 – нагреватель; 8 – крышка; 9 – двигатель помпы; 10 – механизм опускания кристаллизационной камеры; 11 – контактный термометр; 12, 13 – механизм качания помпы; 14 – раствор; 15 – ось качания помпы.

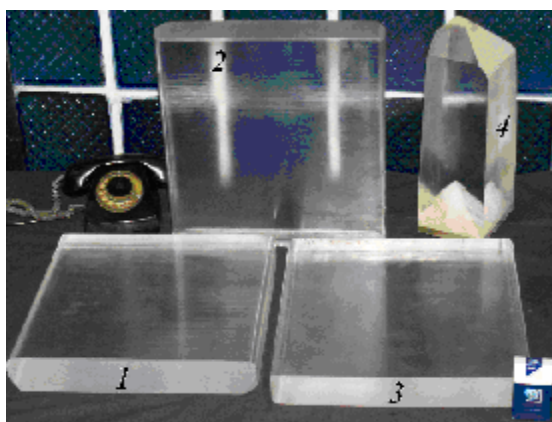


Рис. 9. Кристаллы KDP и DKDP, выращенные в ИПФ РАН. Кристаллы 1 – 3 размерами 365×400×50 мм выращены скоростным методом ИПФ РАН в течение ~40 суток; 4 – кристалл KDP размерами 140×140×300 мм, выращенный традиционным методом в течение ~1 года.

В разделе 4.9 рассматривается оптическое качество кристаллов, выращенных методом ИПФ РАН: однородность показателя преломления, аномальная двуосность, спектр поглощения и оптическая стойкость на рабочих длинах волн ($\lambda = 1,064$ мкм и $\lambda = 0,351$ мкм). Из результатов исследований следует, что оптическое качество кристаллов, выращенных способом, описанным в данной работе, не уступает качеству кристаллов, выращенных традиционными методами, а по некоторым характеристикам его превосходит (например, в оптических элементах отсутствуют межсекториальные границы, а зонарные неоднородности гораздо менее резко выражены, чем в «традиционных» кристаллах).

Показано, что при отжиге выращенных скоростным методом кристаллов KDP (температура ~150 °С, продолжительность отжига ~5 суток) порог оптического пробоя увеличивается от ~10 до 18 Дж/см² (для $\lambda = 1,064$ мкм, длительность импульса 1 нс) и от 4 до ~7 (для $\lambda = 0,351$ мкм, длительность импульса 1 нс).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Впервые показана возможность выращивания кристаллов группы KDP со скоростями в 10 – 20 раз превышающими скорости роста в традиционных методах выращивания. Выращиваемые кристаллы по своему оптическому качеству не уступают кристаллам, получаемым традиционными методами, а по некоторым параметрам превосходят их.

2. Разработан новый способ и создана аппаратура для скоростного выращивания моносекториальных профилированных кристаллов группы KDP.

3. Разработана экспресс-методика и создана установка для оценки качества раствора, предназначенного для выращивания крупных кристаллов. Данная методика основана на анализе получаемой зависимости скорости роста граней небольшого (~ 2×2×5 мм) кристалла, растущего в исследуемом растворе, от пересыщения.

4. Добавка ортофосфорной кислоты к водному раствору KDP или DKDP приводит к увеличению скорости роста граней кристалла (при том же пересыщении), растущего в нем, причем увеличение скорости роста граней {100} значительно больше, чем для граней {101}. Изменяя концентрацию кислоты, можно изменять отношение скоростей роста граней

призмы и бипирамиды, что важно при осуществлении скоростного роста моносекториальных кристаллов.

5. В рамках модели дислокационного послойного роста грани кристалла в растворе при учете неоднородной толщины диффузионного слоя вдоль нее найдено выражение, позволяющее определить величину пересыщения и величину локального наклона относительно сингулярной грани в любой точке растущей грани. Это позволило определить условия, при которых на грани начинают образовываться дефекты, а также условия выживания и смены ведущих центров роста

6. Пересыщение в каплях раствора, находящихся на деталях кристаллизатора, может сильно превышать пересыщение в объеме рабочего раствора. Вследствие этого кристаллизация в каплях может явиться источником появления паразитных кристаллов в рабочем растворе.

Литература

1*. *Аниелес О.М., Татарский В.Б., Штернберг А.А.* Скоростное выращивание однородных кристаллов из растворов. Ленинградское газетно-журнальное и книжное издательство, 1945.

2*. *Вильке К.-Т.* Методы выращивания кристаллов. Л.: Недра, 1968.

3*. *Амандосов А.Т., Пашина З.С., Рашкович Л.Н.* Качество кристаллов ADP, полученных быстрым выращиванием на точечной затравке // Квант. Электроника. 1983. Т. 10, № 3. С. 469 – 740.

4*. *Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачев А.Н.* Современная кристаллография. Т. 3. М.: Наука, 1980.

5*. *Рашкович Л.Н., Израиленко А.Н., Леценко В.Т., Пашина З.С.* Колебания скоростей роста граней {001} кристаллов ТГС // Расширенные тезисы 6-й междунар. конф. по росту кристаллов. М., 1980. С. 30 – 31.

6*. *Жаровский Ф.Г.* Изучение растворимости фосфатов // Труды комиссии по аналитической химии. 1954. Т. 3 (4). С. 101 – 115.

7*. *Zaitseva N., Carman L.* Rapid growth of KDP-type crystals. Progress in crystal growth and characterization of materials. 2001. p. 1 – 118.

Основные результаты работы представлены в следующих публикациях:

1. *Batyreva I.A., Bepalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Galushkina G.L., Katsman V.I., Kuznetsov S.P., Lavrov L.A., Novikov M.A., Shvetsova N.R.* Growth and investigation of optical single crystals for high-power laser systems // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 832 – 836.

2. *Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П., Кацман В.И., Киселева Н.В., Кузнецов С.П.* Оптические свойства кристаллов KDP и DKDP, выращенных с большой скоростью // Квант. Электроника. 1982. Т. 9. С. 2343 – 2345.

3. *Ершов В.П., Попапенко А.Ю., Хлюнев Н.В.* Послойный рост грани кристалла в касательном потоке раствора: Препринт ИПФ АН СССР № 129. Горький, 1985. 23 с.

4. *Bepalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Katsman V.I., Lavrov L.A.* Crystals KDP and DKDP for nonlinear optics grown at high rate // J. Cryst. Growth. V. 82. P. 776 – 778.

5. *Bredikhin V.I., Ershov V.P., Korolikhin V.V., Lizyakina V.N., Potapenko S.Yu., Khlyunov N.V.* Mass transfer processes in KDP crystal growth from solutions // J. Cryst. Growth. 1987. V. 84. P. 509 – 514.

6. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П., Кацман В.И., Лавров Л.А. Скоростное выращивание водорастворимых кристаллов и проблемы создания большеапертурных преобразователей частоты света // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1987. Т. 8. С. 1354 – 1360.

7. Бредихин В.И., Ершов В.П., Королихин В.В., Лизьякина В.Н. Влияние примесей на кинетику роста кристалла KDP // Кристаллография. 1987. Т. 32, Вып. 1. С. 214 – 219.

8. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П., Кацман В.И., Потапенко С.Ю. Некоторые проблемы скоростного выращивания монокристаллов типа KDP // Рост кристаллов. Т. 17. М.: Наука, 1988. С. 150 – 164.

9. *Bespalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Katsman V.I.* High-Rate Growth of Large-Size Profiled Monosectorial Water-Soluble (KDP, DKDP) Crystals // *Jemna Mechaika a Optika*. 1995. № 5 –6. P. 156 – 159.

10. *Ershov V.P., Bredikhin V.I., Galushkina G.L., Rubakha V.I., Shvetsova N.R.* Rapid growth of DKDP crystals from high-acidity solutions // *J. Crystal Growth*. 1999. V. 207, №1. P. 122 – 126.

11. *Bespalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Zil'berberg V.V., Katsman V.I., Potapenko S.Yu.* Effective technology for fabricating KDP, DKDP crystals to be used in high-energy lasers // [Proc. SPIE. 1995. V. 2633](#). Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion (ICF) / William F. Krupke (Ed.). P. 732 – 739.

12. *Bespalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Zil'berberg V.V.* Recent results on high rate growth of KDP-type crystals for power laser systems // [Proc. SPIE. 1996. V. 2767](#). Fourth International Workshop on Iodine Lasers and Applications / Karel Rohlena, Jarmila Kodymova, Bozena Kralikova (Eds.). P. 82 – 84.

13. *Bespalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Zil'berberg V.V.* Perspectives for creation of highly effective technology for fabricating KDP and KD*P crystals for ICF // [Proc. SPIE. 1997. V. 3047](#). Solid State Lasers for Application to Inertial Confinement Fusion: Second Annual International Conference / Michel L. Andre (Ed.). P. 899 – 902.

14. *Bespalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Zil'berberg V.V., Katsman V.I.* Gained experience in production of wide-aperture optical elements using KDP, DKDP crystal rapid growth technology // [Proc. SPIE. V. 4424](#). P. 124 – 128.

15. *Воронцов Д.А., Ершов В.П.* Методика оценки качества растворов для выращивания кристаллов DKDP // *Вестник ННГУ*, 2006, 1(9). С. 132 – 136.

16. *Беспалов В.И., Бредихин В.И., Ершов В.П., Кацман В.И.* Скоростное выращивание профилированных водорастворимых монокристаллов для лазерной оптики // *Автоматизация, моделирование и средства регулирования процессов выращивания монокристаллов*. М.: ЦНИИ и ТЭИ, 1986. С. 14 – 16.

17. *Галущкина Г.Л., Бредихин В.И., Ершов В.П., Потапенко А.Ю., Зильберберг В.В., Хлюнев Н.В.* Исследование и выбор оптимальных условий и параметров управления процессами скоростного выращивания водорастворимых кристаллов // *Автоматизация, моделирование и средства регулирования процессов выращивания монокристаллов*. М.: ЦНИИ и ТЭИ, 1986. С. 17 – 19.

18. *Антаков С.М., Бредихин В.И., Быстров В.Е., Ершов В.П., Кацман В.И., Лавров Л.А.* Автоматизированная установка для скоростного выращивания крупных профилированных монокристаллов типа KDP, DKDP. кристаллов // *Автоматизация, моделирование и средства регулирования процессов выращивания монокристаллов*. М.: ЦНИИ и ТЭИ, 1986. С. 26 – 28.

19. *Bredikhin V.I., Ershov V.P., Khlyunev N.V.* Express-Technique of Solution Quality Determination used for KDP-Group Crystal Growth // 13-th Int. Conf. Crystal Growth. Abstracts. Abstract # 01p-K32-13. Kyoto, Japan, 2001. P.197.

20. *Ershov V.P., Khlyunev N.V., Shvetsova N.R.* Spurious crystallization as a result of crystallization in solution drops // 12-th Int. Conf. Crystal Growth. Abstracts. Jerusalem, Israel, 1998. P. 377.

21. Батырева И.А., Беспалов В.И., Бредихин В.И., Галушкина Г.Л., Еришов В.П., Кацман В.И., Кузнецов С.П., Лаэров Л.А., Новиков М.А., Швецова Н.Р. Выращивание и исследование оптических монокристаллов для мощных лазерных систем // 6-я Междунар. конф. по росту кристаллов: Расширенные тезисы. Т. 4. М., 1980. С. 77 – 78.

22. Берштейн И.Л., Еришов В.П., Кацман В.И., Рогачев В.А. Интерференционная установка для исследования скоростей роста кристаллов // 6-я Междунар. конф. по росту кристаллов: Расширенные тезисы. Т. 4. М., 1980. С. 10 – 11.

23. Бредихин В.И., Еришов В.П., Королихин В.В., Лизыкина В.Н. Влияние примесного состава на процессы массопереноса при росте кристаллов // Тепломассоперенос при росте кристаллов: Тезисы всесоюзн. Семинара. М., ВИЭМС, 1985. С. 66 – 67.

24. Bredikhin V.I., Ershov V.P., Korolikhin V.V., Lityakina V.N., Potapenko S.Yu., Khlyunov N.V. Mass transfer processes in KDP crystal grown from solution. Ibid, PA1/419.

25. Бредихин В.И., Еришов В.П., Королихин В.В., Лизыкина В.Н. Кинетика роста грани (100) KDP в присутствии примесей Al^{3+} и Fe^{3+} // Состояние и перспективы развития методов получения кристаллов: Тезисы докл. 3-й Всесоюзн. конф. Харьков, 1985. С. 100 – 101.

26. Bepalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Katsman V.I., Lavrov L.A. Lavrov KDP and DKDP crystals for nonlinear optics grown at a high rate // 8-th Int. Conf.Growth. Program and Abstracts. PA1/418. York, England, 1986.

27. Еришов В.П., Кацман В.И. Способ выращивания кристаллов типа KDP: Патент РФ № 955741.

28. Бредихин В.И., Быстров В.Е., Еришов В.П., Лаэров Л.А., Кацман В.И. Устройство для выращивания профилированных кристаллов: Патент РФ № 1342056.

29. Еришов В.П., Зильберберг В.В., Кацман В.И., Потапенко С.Ю. Способ получения затравочной пластины: Патент РФ № 1732701.

30. Bepalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Zil'berberg V.V., Katsman V.I. High-rate growth of large-size profiled monosectorial water-soluble (KDP, DKDP) crystals // ЖМО.1995. V. 56. P.156.

31. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Еришов В.П., Зильберберг В.В., Кацман В.И. Опыт изготовления широкоапертурных оптических элементов из кристаллов KDP, DKDP с использованием скоростной технологии выращивания // 9-я Национальная конф. по росту кристаллов. М.: ИК РАН, 2000. С. 111.

32. Бредихин В.И., Еришов В.П., Хлюнов Н.В. Автоматизированная установка для экспресс-анализа качества растворов, используемых для выращивания кристаллов группы KDP // 9-я Национальная конф. по росту кристаллов. М.: ИК РАН, 2000. С. 367.

33. Беспалов В.И., Бредихин В.И., Еришов В.П., Зильберберг В.В. Низкотемпературная кристаллизация: от выращивания кристаллов к выращиванию кристаллических изделий // 10-я Национальная конф. по росту кристаллов. М.: ИК РАН, 2002. С. 259.

34. Дмитренко Л.А., Еришов В.П., Швецова Н.Р. Метод оценки качества раствора для выращивания кристаллов KDP по виду зависимости скорости роста граней {100} от пересыщения // 11-я Национальная конф. по росту кристаллов. М., 2004. С. 275.

35. Bredikhin V.I., Ershov V.P., Khlyunov N.V. Express-technique of solution quality determination used for KDP-group crystal growth // Int. Conf. Crystal Growth. Abstracts, 01p-K32-13. Kyoto, Japan, 2001. P. 197.

36. Берштейн И.Л., Еришов В.П., Кацман В.И., Рогачев В.А. Исследование кинетики роста кристаллов KDP и DKDP интерференционным методом. // Состояние и перспективы развития методов получения искусственных монокристаллов: Тезисы докл. 1-й Всесоюзн. конф. Харьков, 1979. с. 40.

37. Batyreva I.A., Bepalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Galushkina G.L., Katsman V.I., Kuznetsov S.P., Lavrov L.A., Novikov M.A., Shvetsova N.R. Nonlinear optical crystals for powerful laser systems // 9-th conference on quantum electronics and nonlinear optics. Section A: Quantum electronics and laser technique. Abstracts, A140. Poznan, 1980. P. 325.