

УДК 548.52

## КИНЕТИКА РОСТА ГРАНЕЙ {100} КРИСТАЛЛОВ KDP В НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

© 2010 г. Д.А. Воронцов<sup>1</sup>, В.П. Еришов<sup>2</sup>, В.Н. Портнов<sup>1</sup>, В.И. Родченков<sup>2</sup>, А.А. Сибиркин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

<sup>2</sup> Институт прикладной физики РАН, Н. Новгород

vorontsovda@mail.ru

Поступила в редакцию 09.06.2010

Получены экспериментальные зависимости скорости роста граней {100} кристаллов  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) от пересыщения в растворах с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH. Скорость роста граней {100}  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  минимальна в водных растворах этого индивидуального соединения и возрастает с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH при постоянном пересыщении. Увеличение скорости роста происходит вместе с повышением растворимости  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ .

*Ключевые слова:* KDP, механизм роста, скоростное выращивание.

### Введение

В процессе кристаллизации диссоциирующего соединения из раствора с некоторым избытком одного из ионов встраивание ионов в решетку кристалла происходит в стехиометрическом соотношении, а скорость роста оказывается зависящей от взаимного соотношения количества этих ионов в растворе при одинаковом пересыщении [1, 2]. Таким образом, появляется возможность оказывать целенаправленное влияние на скорость роста кристалла посредством изменения состава маточного раствора.

Кристаллы группы дигидрофосфата калия KDP являются исходным материалом, из которого изготавливают нелинейно-оптические элементы в лазерной технике. Оптическая однородность, лазерная прочность и светорассеяние в кристаллах  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) [3,4] существенно зависят от кислотности раствора, из которого выращен кристалл. Одним из эффективных способов воздействия на кинетику роста и качество получаемых кристаллов дигидрофосфата калия является задание макросостава раствора путем добавки определенного количества фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или щелочи KOH. Для технологии профилированного скоростного выращивания кристаллов KDP [5] необходимы точные данные о растворимости  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  и соотношении скоростей роста граней разных индексов. Имеющихся литературных сведений недостаточно. Кроме того, они получены в различных экспериментальных условиях и их трактовка противоречива.

Целью данной работы является исследование кинетики роста граней {100} кристаллов

$\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) в идентичных условиях (примесном составе раствора, температуре, гидродинамике) в зависимости от пересыщения раствора с определенной величиной добавок  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH.

### Методика эксперимента

Эксперименты проводились в растворах KDP, залитых в термостатированную кварцевую кювету объемом 120 мл, снабженную мешалкой. Частота вращения мешалки была предварительно подобрана такой, чтобы надежно обеспечить кинетический режим роста граней. Точность поддержания температуры ультра-термостатом в кювете  $\pm 0.02^\circ\text{C}$ . Затравочные кристаллы KDP представляли собой прямоугольные параллелепипеды размерами  $2 \times 2 \times 5$  мм<sup>3</sup>, причем четыре грани затравки размерами  $2 \times 5$  мм<sup>2</sup> были параллельны кристаллографическим граням тетрагональной призмы {100}.

Нормальная скорость роста граней {100} измерялась интерференционно-поляризационным методом [6] с погрешностью 0.02 мкм/мин.

В качестве меры отклонения системы кристалл–раствор от состояния равновесия использовалось относительное пересыщение раствора, которое определяется равенством [7]

$$\sigma = \frac{\Delta\mu}{k_b T} = \ln \left( \frac{C \rho}{C_e \rho_e} \right). \quad (1)$$

Здесь  $\Delta\mu$  – разность химических потенциалов растворенного вещества в растворе и в твердом состоянии,  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $T$  – аб-

солютная температура,  $C$ ,  $C_e$  и  $\rho$ ,  $\rho_e$  – действительная и равновесная массовые концентрации раствора в [г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ /г р-ра] и плотности раствора, зависящие от температуры.

В качестве величины, характеризующей относительное содержание калия и фосфора (в различных формах) в растворах с добавками заданного количества КОН или  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , использовалось отношение

$$\varepsilon = N_p/N_k,$$

где  $N_p$  и  $N_k$  – число атомов фосфора и калия в растворе.

### Результаты и обсуждение

Литературные сведения [8] по растворимости KDP в нестехиометрических растворах не дают возможности приготовить раствор с погрешностью температуры насыщения менее  $2^\circ\text{C}$ . Нами были получены уточненные кривые растворимости. Растворы готовились из дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и фосфорной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  производства фирмы ProChem (квалификация LLNL-grade), гидроксида калия КОН (ГОСТ 24363-80) и бидистиллированной воды с удельным сопротивлением 16 МОм·см. Зависимость равновесной концентрации  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в растворах с различными параметрами  $\varepsilon$ , в которых проводились измерения скорости роста кристаллов KDP, представлена на рис. 1. Погрешность задания концентрации растворов не превышала  $1.5 \cdot 10^{-3}$ . Видно, что добавка  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или КОН приводит к увеличению растворимости соли  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

На рис. 2 показаны графики зависимости скорости роста  $R$  граней {100} KDP от пересыщения  $\sigma$  в растворах разных составов. Полученные кинетические кривые  $R(\sigma)$  имеют характерный для скоростей роста граней кристаллов KDP вид [9].

Зависимость скорости роста граней {100} от состава раствора  $R(\varepsilon)$ , представленная на рис. 3 для постоянного пересыщения 0.04, проходит через минимум в растворах стехиометрического состава ( $\varepsilon=1$ ). Точки на графике  $R(\varepsilon)$  представляют собой усредненные значения скоростей роста, полученных в нескольких независимых измерениях. В зависимости от состава раствора измерения скорости роста проведены при одинаковом пересыщении  $\sigma$  и температурах от  $50.2^\circ\text{C}$  ( $\varepsilon=1$ ) до  $53.3^\circ\text{C}$  ( $\varepsilon=1.83$ ). Относительная погрешность определения среднего значения  $R$  не превышает 15% и связана не с инструментальной ошибкой, а с различными структурами источников роста (дислокаций) на гранях {100}

у разных затравочных кристаллов. Такой разброс скоростей роста для разных затравок является вполне типичным для кристаллов KDP.

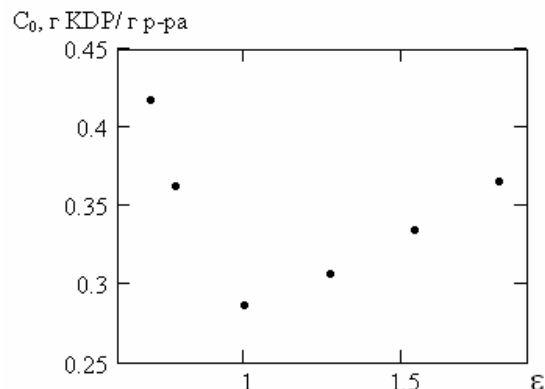


Рис. 1. Зависимость равновесной концентрации  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в растворах с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и КОН

Литературные сведения о скоростях роста граней кристаллов KDP ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) в нестехиометрических растворах противоречивы [3,10–12]. Так, в [3,12] скорость граней {100} в присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при малых переохлаждениях остается в пределах погрешности измерений такой же, как и в стехиометрическом растворе, а при добавке КОН несколько снижается. Согласно [12], такое влияние добавки КОН объясняется образованием в растворе при  $\text{pH}=5.6\text{--}6$  сильно адсорбирующихся комплексов вида  $[\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot \text{HPO}_4]^{3-}$ , которые отравляют изломы на ступенях, действуя подобно примеси. В работе [11] скорость роста граней {100} максимальна в стехиометрических растворах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Вместе с тем из данных [13] следует, что нормальная скорость граней {100} в нестехиометрических растворах выше. Добавка соляной кислоты HCl приводит к изменениям кинетики роста граней KDP [13], аналогичным добавке  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Согласно нашим данным (рис. 3), при одинаковом пересыщении грани {100} медленнее всего растут в стехиометрическом растворе, а при добавках  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и КОН скорость роста линейно увеличивается (рис. 2, 3).

Расхождения результатов измерений скорости роста граней KDP, выполненных в разных работах, во многом определяются неодинаковыми условиями проведения опытов и действием неучтенных факторов, мера влияния которых зависит от состава раствора. К ним относятся концентрация тормозящих рост примесей, гидродинамические условия, влияние состава раствора на плотность изломов и частоты отрыва строительных единиц, сдвиг ионных равновесий в растворе при добавках  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или КОН.

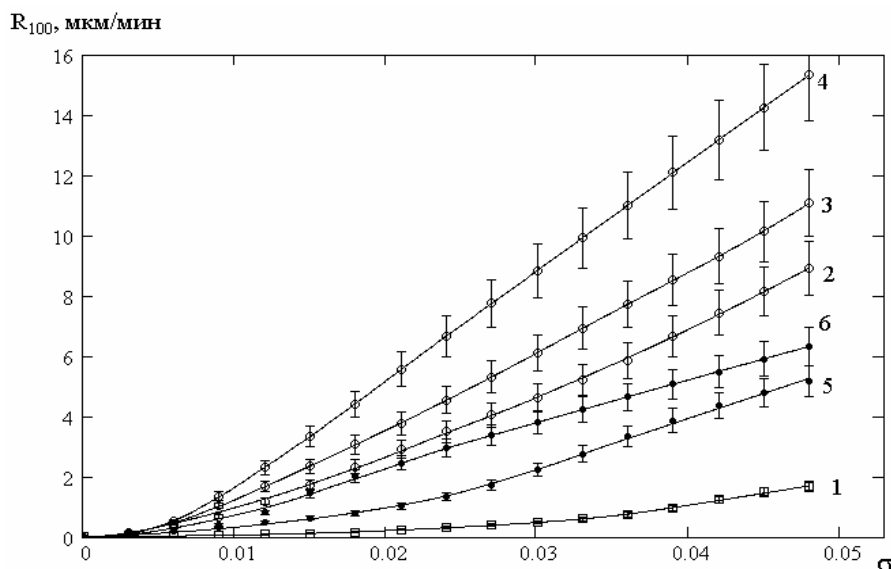


Рис. 2. Зависимости нормальной скорости роста грани (100) KDP от относительного пересыщения  $\sigma$  в растворах: 1 – из индивидуального  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  ( $\epsilon=1$ ); 2–4 – с добавкой  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ( $\epsilon=1.277$  (2),  $\epsilon=1.55$  (3),  $\epsilon=1.83$  (4)); 5, 6 – с добавкой KOH ( $\epsilon=0.783$  (5),  $\epsilon=0.703$  (6))

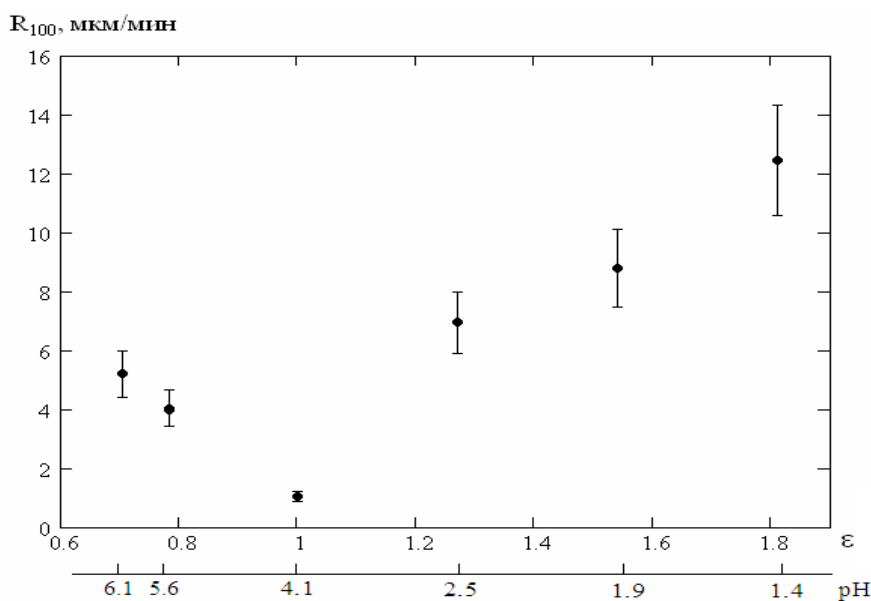


Рис. 3. Скорость роста грани (100) KDP в зависимости от состава раствора  $\epsilon$  при пересыщении 0.04. Состав раствора выражен относительным содержанием фосфора и калия и охарактеризован величиной pH, однозначно связанной с  $\epsilon$ . Относительная погрешность для скорости роста  $\sim 15\%$

В работе [12] измерения скорости роста проводились без перемешивания раствора и, следовательно, рост происходил преимущественно в режиме, близком к диффузионному. Расхождения также могут быть связаны с погрешностью данных по растворимости KDP в растворах с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH. Так, при проверке нами данных Берга [8] по растворимости для  $50^\circ\text{C}$  экспериментальная температура насыщения получалась на  $2\text{--}4^\circ\text{C}$  больше расчетной.

Анализ ситуации осложняется дополнительно тем, что в опубликованных работах используются различные способы расчета пересыщения, в некоторых статьях даже не сообщается порядок его расчета и отсутствует информация о том, в каких единицах взяты концентрации растворов разного состава [11]. В качестве меры отклонения раствора от насыщенного иногда используется переохлаждение [11,12]. Поскольку пересыщение, вычисленное по формуле (1)

при постоянном переохлаждении, уменьшается с удалением от точки, соответствующей стехиометрическому раствору  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , то скорости роста граней, измеренные при постоянном переохлаждении, фактически будут определены для различных значений пересыщения. Однако пересчет полученных нами значений скорости роста (график на рис. 3) для постоянного переохлаждения показывает, что  $R(\varepsilon)$  принимает наименьшее значение при  $\varepsilon=1$ .

Возрастание скорости роста граней  $\{100\}$  кристаллов KDP в нестехиометрических растворах может быть обусловлено рядом факторов: ослаблением при добавках  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH влияния замедляющих рост примесей (в частности соединений трехвалентных металлов), увеличением плотности изломов на торцах ступеней, изменением соотношений между различными протонированными формами фосфат-иона в растворе.

Для граней  $\{100\}$  KDP характерно наличие области мертвой зоны  $\sigma_d$ , в которой рост отсутствует. Появление такой области связано с влиянием примесей, в частности соединений трехвалентных металлов [14,15], которое убывает с изменением pH раствора [13,16] при добавках  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH и повышением температуры роста [15]. Величина  $\sigma_d$  для измеренных нами зависимостей  $R(\sigma)$  меньше 0.002, и ее уменьшение в растворах с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH и сдвиг кривой  $R(\sigma)$  влево по горизонтальной оси не приводит к существенному увеличению скорости роста граней  $\{100\}$  при заданном значении пересыщения.

При максимальных значениях величин используемых нами добавок  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или KOH растворимость  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  повышается приблизительно в полтора раза, что должно приводить к уменьшению поверхностной энергии ступеней [17] и, как следствие, возрастанию плотности изломов на ступенях. По данным атомно-силовой микроскопии [18], плотность изломов на ступенях граней кристаллов KDP предельно высока и среднее расстояние между изломами составляет около 3 параметров решетки. Таким образом, плотность изломов в экспериментах, выполненных в нашей работе, можно считать практически постоянной, а вклад ее возможного изменения в увеличение  $R$  незначительным.

В некоторых работах (например, в [16]) изменение скорости роста в растворах с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH связывается с уменьшением относительной доли ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , связанных в димеры  $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)_2$ . Однако такие исследования были проведены с использованием реактивов, дающих

величину мертвой зоны для граней  $\{100\}$  KDP 0.01–0.04, и увеличение скорости роста может быть связано с ослаблением замедляющего действия примесей. Необходимо также отметить, что абсолютное количество ионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  в нестехиометрических растворах возрастает, так как увеличивается растворимость  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ .

Как следует из литературных данных, добавка  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или KOH приводит к смещению кислотно-основных равновесий реакций в растворах KDP и изменению соотношений между различными протонированными формами фосфат-иона. Согласно работам [19, 20], в спектрах комбинационного рассеяния растворов KDP отсутствуют полосы, которые могли бы быть отнесены к ионным парам  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , что может свидетельствовать о полной диссоциации соли  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Это ставит под сомнение результаты вычислений концентраций частиц в растворах KDP, проведенных в работе [21], где говорится о частичной диссоциации  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в концентрированных растворах. Согласно [19], в растворах KDP преобладают олигомеры  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_4(\text{PO}_4)_2^{2-}$  (т.е.  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$ ),  $(\text{HPO}_4^{2-})_4$  (иначе  $\text{H}_4\text{P}_4\text{O}_{16}^{8-}$ ), причем относительная доля частиц вида  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_8^{2-}$  в растворе достигает 99%, что согласуется с данными расчетов в работе [16]. Можно полагать, что в растворе олигомеры содержат в своем составе молекулы воды, но по мере приближения к поверхности грани происходит вынесение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в раствор. Непосредственно вблизи грани кристалла имеет место установление ближнего порядка фосфат-ионов в направлении нормали к грани [19, 22]. Таким образом, на кинетику роста грани кристалла в растворах разных макросоставов существенно влияют процессы десольватации строительных единиц перед встраиванием в изломы и изменение свойств адсорбционного слоя.

Увеличение скорости роста граней  $\{100\}$  кристаллов KDP в растворах с добавками кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и щелочи KOH может быть обусловлено изменением соотношения ионов и молекул в растворе и уменьшением потенциального барьера, который связан с освобождением изломов и строительных единиц от компонентов растворителя в процессе встраивания в излом. Перемещение ростовых ступеней по послыно растущей грани кристалла осуществляется за счет движения изломов вдоль торцов ступеней. В рамках простейшей модели, когда кристалл растет посредством присоединения частиц одного сорта, скорость движения излома линейно зависит от разности частот присоединения и отрыва ростовых частиц, которые пропорциональны их концентрациям в растворе. Такой подход может ока-

заться неверным в случае участия в процессах кристаллизации ростовых единиц нескольких сортов (например, ионов двух видов), что может приводить к более сложной зависимости скорости движения излома от частот присоединения и отрыва ионов разных сортов [1, 2]. Кристалл KDP является многокомпонентным, и его элементарная ячейка включает в себя ионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  и  $\text{K}^+$ . Следовательно, рост может происходить как за счет присоединения отдельных ионов, так и ионных пар  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . На данный момент сопоставление полученных экспериментальных данных о кинетике роста граней {100} кристаллов KDP с имеющимися теоретическими моделями сдерживается отсутствием надежных сведений о концентрациях частиц (ионов, молекул) в растворах разных составов.

### Заключение

В данной работе показано, что скорость роста граней {100} кристаллов дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  минимальна в водных растворах этого индивидуального соединения и возрастает с добавками фосфорной кислоты или гидроксида калия. Сдвиг ионных равновесий в растворах с добавками  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH и, как следствие, изменение соотношения числа ионов и молекул и повышение их концентраций в растворе приводят к увеличению скорости роста граней {100} KDP при одинаковом пересыщении. Использование добавок  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и KOH позволит увеличить скорость роста и сократить время выращивания большеапертурных монокристаллов KDP.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 09-02-01239-а) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (контракт № П2570).*

### Список литературы

1. Zhang J., Nancollas G.H. // Journal of Colloid and Interface Science. 1998. V. 200. P. 131–145.

2. Chernov A.A., Petrova E.V., Rashkovich L.N. // J. Crystal Growth. 2006. V. 289. P. 245–254.
3. Ефремова Е.П., Кузнецов В.А., Климова А.Ю. и др. // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 171–181.
4. Bredikhin V.I., Galushkina G.L., Ershov V.P. et al. // J. Crystal Growth. 1999. V. 207. P. 122–126.
5. Bepalov V.I., Bredikhin V.I., Ershov V.P., Katsman V.I. // Jemna Mechaika a Optika. 1995. V. 5-6/95. P. 156–159.
6. Bredikhin V.I., Ershov V.P., Korolikhin V.V. et al. // J. Crystal Growth. 1989. V. 84. P. 509–514.
7. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С. и др. Образование кристаллов. Современная кристаллография. М., 1980. Т. 3. С. 407.
8. Берг Л.Г. // Известия АН СССР. Сер. Хим. 1938. № 1. С. 161–166.
9. Rashkovich L.N. KDP-Family Single Crystals. Bristol: Adam Hilger, 1991. 212 p.
10. Davey R.J., Mullin J.W. // Kristall und Technik. 1976. V. 11. P. 625–628.
11. Sharma S.K., Verma S., Shrivastava B.B. et al. // J. Crystal Growth. 2002. V. 244. P. 342–348.
12. Франке В.Д., Пунин Ю.О., Миренкова Т.Ф. и др. // Вестник ЛГУ. Серия Геология и география. 1975. Т. 12. Вып. 2. С. 146–149.
13. Рашкович Л.Н., Молдажанова Г.Т. // Кристаллография. 1994. Т. 39. С. 135–140.
14. Rashkovich L.N., Kronskey N.V. // J. Crystal Growth. 1997. V. 182. P. 434–441.
15. Воронцов Д.А., Ершов В.П. // Вестник ННГУ. Серия Физика твердого тела. 2006. Вып. 1(9). С. 132–136.
16. Велихов Ю.Н., Демирская О.В. // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 239–245.
17. Söhnel O. // J. Crystal Growth. 1982. V. 57. P. 101–108.
18. Рашкович Л.Н., Шустин О.А., Черневич Т.Г. // ФТТ. 2000. Т. 42. С. 1869–1873.
19. Lu G.W., Xia H.R., Sun D.L. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). 2001. V. 188, N 3. P. 1071–1076.
20. Rull F., Del Valle A., Sobron F. et al. // J. Raman Spec. 1989. V. 20. P. 625–631.
21. Sangwal K., Olczyk E. // Cryst. Res. Technol. 1990. V. 25. P. 65–70.
22. Reedijk M.F., Arsic J., Hollander F.F.A. et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 90. P. 066103-1–4.

## GROWTH KINETICS OF {100} KDP CRYSTAL FACES IN NON-STOICHIOMETRIC SOLUTIONS

*D.A. Vorontsov, V.P. Ershov, V.N. Portnov, V.I. Rodchenkov, A.A. Sibirkin*

Experimental dependences of the growth rate of the {100} faces of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) crystals on supersaturation in solutions with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and KOH additives have been obtained. The growth rate of the {100} faces of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  crystal is minimal in water solutions of this individual compound, and it increases in the presence of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and KOH additives at constant supersaturation. The increase in the growth rate occurs with the increase of  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  solubility.

*Keywords:* KDP, growth mechanism, rapid growth.