

Влияние применяемых материалов в конструкции кристаллизатора на скоростной рост моносекториальных крупногабаритных кристаллов типа KDP

© А.Н. Севрюкова,^{1,2} Е.В. Чупрунов,² Е.Л. Ким,² А.А. Наумов,¹ В.В. Грибко,¹ А.П. Прохоров¹

¹Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики им. А.В. Гапонова-Грехова РАН, 603950 Нижний Новгород, Россия

²Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия
e-mail: sevriukova@ipfran.ru

Поступило в Редакцию 4 июня 2024 г.

В окончательной редакции 11 февраля 2025 г.

Принято к публикации 9 марта 2025 г.

Разработана методика определения возможности применения материалов в конструкциях кристаллизатора для метода скоростного роста кристаллов типа KDP (кристаллы дигидрофосфата калия). Получен кристалл дигидрофосфата калия габаритами $620 \times 560 \times 72$ mm, выращенный в кристаллизаторе, собранном на основе материалов, предварительно прошедших проверку согласно разработанной методике.

Ключевые слова: кристалл, кристаллы дигидрофосфата калия, высокодейтерированные растворы, скоростной рост, примеси, кинетика роста кристаллов.

DOI: 10.61011/JTF.2025.07.60667.198-24

Введение

Кристаллы дигидрофосфата калия (KDP, KH_2PO_4) и его дейтерированный аналог (DKDP, KD_2PO_4) исследовались на протяжении многих лет [1–5], однако получение этих кристаллов до сих пор является актуальной задачей. Потребность в крупногабаритных монокристаллических оптических элементах, используемых в качестве преобразователей лазерного излучения и электрооптических переключателей, стимулировала развитие технологии скоростного роста кристаллов типа KDP. В свою очередь, разнообразие материалов, входящих в состав установки кристаллизатора, может служить еще одной причиной появления оптических неоднородностей в растущем кристалле. Загрязнение растворов неорганическими примесями в результате активной коррозии кристаллизационной аппаратуры в процессе роста кристаллов KDP приводит к увеличению поглощения света в УФ области в кристалле [6]. Примеси, попадающие в раствор, как правило, ухудшают качество растущего в нем кристалла. Захват примеси растущим кристаллом приводит к возникновению различного рода дефектов. Примером подобного рода дефектов являются вицинально-секториальная и зональная неоднородность, включения раствора в объеме кристалла. Примеси вызывают образование макроступеней на растущей поверхности и замедление роста отдельных граней кристалла [7–9]. Например, примеси трех- и четырехвалентных металлов (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}), а также Si^{4+} , уменьшают скорость роста грани призмы кристалла KDP и практически не влияют на скорость роста грани бипирамиды [10]. Присутствие этих примесей

в растворах вызывает увеличение интервала пересыщенных („мертвая зона“), в котором скорость роста граней призмы близка к нулю [11,12].

Представленная в настоящей работе методика позволяет провести оценку влияния применяемых материалов в конструкциях кристаллизатора, взаимодействующих с раствором дигидрофосфата калия, на скоростной моносекториальный рост крупногабаритного кристалла KDP. Критерием применимости конструкционного материала служит величина „мертвой зоны“ в растворах с исследуемым образцом и ее изменение с течением времени. Значимости разработанной методике оценки пригодности используемых материалов в конструкциях кристаллизатора добавляют работы с высокодейтерированными растворами DKDP (степень дейтерирования растворов более 90 %). Влияние даже незначительных концентраций примеси приводит к появлению дефектов в выросшем кристалле и неоднородности свойств кристалла. Получение кристаллов DKDP высокого оптического качества является актуальной задачей в связи с развитием мощных лазерных систем, пиковая мощность которых достигает мультитераваттного уровня. В настоящее время ведутся работы по созданию в России многоканального лазерного комплекса экзаваттного уровня мощности — проект XCELS (eXawatt Center for Extreme Light Studies) [13]. Проект, в частности, основан на открытом сверхширокополосном синхронизме параметрического усиления излучения с центральной длиной волны 910 nm в кристалле DKDP. Сверхширокополосный синхронизм существует во многих кристаллах, однако кристалл DKDP практически единственный, который может быть

выращен с оптическим качеством и апертурой, необходимыми для достижения мультитераваттной мощности.

1. Методика измерений

Для получения кинетических кривых растворов использовалась интерференционно-поляризационная установка [5]. Данная установка позволяет измерять скорости роста двулучепреломляющих кристаллов в условиях естественной концентрационной конвекции. Установка состоит из лазера, кюветы, в которой происходит рост затравочного кристалла, делительной пластинки и фотодетекторов. Так как при прохождении света через двулучепреломляющие кристаллы луч делится на обыкновенный и необыкновенный с показателями преломления n_o и n_e^* соответственно, на выходе из кристалла между ними появляется разность фаз $\varphi = 2\pi \frac{n_o - n_e^*}{\lambda} l$, где l — оптический путь в кристалле. Изменение интенсивности прошедшего луча в этом случае будет периодически меняться с изменением величины оптического пути лучей в кристалле l с периодом $\frac{\lambda}{n_o - n_e^*}$. Согласно классической теории, при дислокационном послойном росте грани за счет движения эшелона одинаковых элементарных ступеней наклона p вицинальной грани относительно ближайшей сингулярной поверхности нормальная скорость роста грани R равна $p \cdot V_{st}$, где V_{st} — скорость движения ступени. Зависимость скорости роста грани R от пересыщения σ в нашем случае можно аппроксимировать эмпирическим выражением $R = \beta \cdot \sigma^m$, где β — кинетический коэффициент кристаллизации, а величина m равна 1 или 2 [5]. Пересыщение σ определяется следующим выражением: $\sigma = \ln \left(\frac{C_0(T_s)}{C_n(T)} \right) \cdot 100\%$, где

$C_0(T_s) = a + b \cdot T_s + c \cdot T_s^2$ — концентрация кристаллизующегося вещества в растворе, T_s — температура насыщения раствора, $C_n(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2$ — равновесная концентрация кристаллизующегося вещества при температуре T ; a , b , c — эмпирические коэффициенты. Для растворов $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$: $a = 0.123$, $b = 2.719 \cdot 10^{-3}$, $c = 1.1087 \cdot 10^{-5}$; для растворов $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$: $a = 0.15$, $b = 3.249 \cdot 10^{-3}$, $c = 0$ [5]. Значения величин $C_0(T_s)$ и $C_n(T)$ представлены в единицах концентрации раствора в граммах KH_2PO_4 на грамм раствора. Величина T_s определяется по началу растворения кристалла. Величина $T_d = T_s - T$ определяет температуру, соответствующую некому пересыщению σ^* . Наличие „мертвой зоны“ ($0 - \sigma^*$) растворов является характерной особенностью грани призмы кристаллов KDP и связано с адсорбцией примесей из раствора. Конструкционный материал считается пригодным для изготовления контактирующих с раствором элементов кристаллизатора, если T_d не превышает 0.6°C во всех контрольных испытаниях. Выбор такого значения T_d обусловлен необходимостью обеспечить моносекториальный рост кристалла, в

процессе которого сектор роста основной грани (грань бипирамиды для изготовления оптического элемента преобразователя частоты) занимает почти весь объем ростовой кюветы с кристаллом. Это возможно при определенном соотношении скоростей роста смежной (призма) и основной (бипирамида) граней, которое должно быть таким, чтобы ребра между основной и смежными гранями смещались в процессе роста кристалла в сторону смежных граней. Данное соотношение близко к единице, когда пересыщение раствора заведомо больше величины „мертвой зоны“.

Перед началом испытаний образец конструкционного материала подвергается подготовке, включающей в себя следующие операции:

- 1) обезжиривание (протирка поверхности образца этиловым спиртом);
- 2) обильное ополаскивание деионизованной водой;
- 3) выщелачивание в водном растворе ортофосфорной кислоты с концентрацией 9.8%–10% при температуре $T = (60 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 8–12 ч;
- 4) извлечение и обильное ополаскивание образца деионизованной водой.

После подготовки исследуемого образца готовился раствор из соли дигидрофосфата калия KH_2PO_4 и деионизованной воды H_2O ($R = 21 \text{ M}\Omega$). Концентрация примесей Al, Ba, Cr, Mg, Fe, Na, Si, Rb, Ti в используемых реактивах не превышала 3 ppm. Раствор имеет следующие параметры: $T_d \leq (0.40 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, $T_s \approx (45.0 - 53.0) \pm 0.1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = (4.00 \pm 0.02)$. В некоторый объем этого раствора (зависит от размеров исследуемого материала $\sim 300 \text{ ml}$) помещается подготовленный образец конструкционного материала. Кроме пробы раствора с исследуемым материалом готовится контрольная проба, которая сопровождает испытание конструкционного материала и служит эталоном. Эталонный раствор KDP не контактирует с тестируемым конструкционным материалом и исследуется на интерференционно-поляризационной установке не реже одного раза в месяц. В работе учитывались следующие факторы: температура воздействия T — максимальная температура нагрева раствора с образцом; отношение объема раствора к площади поверхности соприкосновения конструкционного материала с раствором V/S.

Раствор с погруженным в него образцом помещается в сушильный шкаф на все время эксперимента при заданной температуре воздействия. Растворы исследуются на интерференционно-поляризационной установке со следующей периодичностью: 1–3 дня, 1 неделя, 3–5 недель, 7–9 недель, 11–13 недель, 15–17 недель. Выбор данных периодов обусловлен длительностью выращивания кристалла и соответственно временем взаимодействия конструкционных материалов с ростовым раствором. Так, например, период испытаний 3–5 недель соответствует времени выращивания кристалла размерами $\sim 80 \times 80 \times 80 \text{ mm}$, а период 15–17 недель — кристалла размерами $\sim 400 \times 620 \times 75 \text{ mm}$.

Разработанная методика применима также к исследованиям конструкционных материалов, взаимодействующих с раствором DKDP. Особенностью работы с дейтерированными растворами дигидрофосфата калия является обеспечение отсутствия взаимодействия конструкционных материалов с протиевой водой, так как ее присутствие ведет к снижению заведомо выбранного для исследования процента дейтерирования раствора. Для этого в процессе подготовки образца к исследованиям по разработанной методике, после очистки от механических примесей, образец конструкционного материала следует тщательно высушить. Данная операция распространяется на все оборудование, используемое в методике (колбы, крышки и т.п.), взаимодействующее далее с дейтерированными растворами дигидрофосфата калия. Параметры раствора DKDP для проверки материалов: $T_d \leq (0.40 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, $T_s < (44.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = (4.00 \pm 0.02)$, степень дейтерирования раствора выбирается исходя из требований к степени дейтерирования кристалла.

2. Результаты и обсуждение

Выращивание кристалла KDP размерами до $620 \times 620 \times 75 \text{ mm}$ методом скоростного роста профилированных и заданным образом ориентированных моносекториальных кристаллов происходит в течение 6–9 месяцев. За это время кристаллизатор (рис. 1) должен быть устойчив ко многим физико-химическим процессам, протекающим внутри этой системы, в том числе коррозии, деформации, появлению трещин и т.п. В табл. 1 указаны конструкционные материалы, потенциально применимые для изготовления деталей кристаллизатора, контактирующих с раствором дигидрофосфата калия в скоростном методе роста кристаллов типа KDP. Пригодность материалов исследована по описанной выше методике на предмет изменения величины T_d с течением времени t . Температура воздействия при проверке материалов составляла $T = (60 \pm 2)^\circ\text{C}$, $V/S \sim (10.000 - 12.000) \pm 0.008 \text{ cm}$; pH раствора имело значение $\sim (4.00 \pm 0.02)$.

Среди материалов, используемых в конструкции кристаллизатора, большую площадь контакта с ростовым раствором составляет стекло — боросиликатное и оконное марки M1, которое на данный момент не нашло альтернативы для замены. В качестве возможной альтернативы оконному стеклу марки M1 исследовалось стекло марки M0. Однако оно не выдержало испытание на изменение $T_d(t)$ (табл. 2). Зависимости скорости роста грани призмы кристалла KDP от пересыщения в растворах с образцами, изготовленных из стекол марки M1 и M0, представлены на рис. 2. Значения величин T_d , соответствующих пересыщениям σ_1^* и σ_2^* , отмечены на дополнительной шкале величин $T_d(^\circ\text{C})$ к зависимостям $R(\sigma)$.

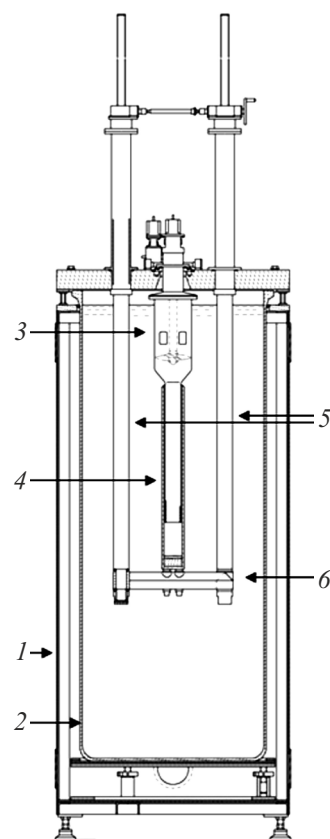


Рис. 1. Кристаллизатор для скоростного роста крупногабаритных моносекториальных кристаллов типа KDP: 1 — термостат; 2 — банка; 3 — устройство, обеспечивающее перемешивание раствора вблизи ростовой грани; 4 — ростовая кювета; 5 — штанги; 6 — опорное кольцо.

Перечисленные материалы, указанные в табл. 1, кроме отсутствия влияния на примесный состав раствора, должны быть устойчивы на протяжении всего роста кристалла к появлению трещин. Например, конструкционный материал — органическое стекло (полиметилметакрилат) — выдерживает температуры до 100°C , но с течением времени при взаимодействии с ростовым раствором подвержен растрескиванию. Параметры эксперимента с оргстеклом: $T = (60 \pm 2)^\circ\text{C}$; $V/S \sim (10.000 - 12.000) \pm 0.008 \text{ cm}$; $\text{pH} = (4.01 \pm 0.02)$. Величина T_d раствора с оргстеклом в течение всего эксперимента не превышала $(0.60 \pm 0.05)^\circ\text{C}$. Поэтому с точки зрения загрязняющего воздействия на раствор KDP оргстекло можно считать материалом, пригодным для использования в конструкциях кристаллизатора для скоростного роста кристаллов типа KDP. Однако детали из оргстекла требуют контроля на предмет появления трещин, которые могут являться местами образования спонтанных кристаллов, что является недопустимым при выращивании.

Проведена работа по поиску альтернативных современных конструкционных материалов, которые бы удовлетворяли требованиям износостойкости и допу-

Таблица 1. Величина T_d растворов KDP после контакта в течение времени t с различными материалами деталей кристаллизатора

Наименование детали кристаллизатора	Материал	$T_d, ^\circ\text{C} (t, \text{day})$					
		1	7	14	28	56	84
Штанги, опорное кольцо, подложка для затравочного кристалла, крепежные элементы (болты, гайки)	Органическое стекло	0.4	0.42	0.42	0.4	0.42	0.42
Устройство, обеспечивающее перемешивание раствора вблизи ростовой грани, кювета под датчики, стекла сепаратора	Кварц	0.3	0.3	0.3	—	—	—
Ростовая кювета	Стекло марки М1	0.41	0.44	0.53	0.64	0.68	0.79
Банка кристаллизатора	Боросиликатное стекло	0.3	0.4	0.7	—	—	—
Пленка на алюминиевый донный диск	Полиэтилен	0.32	0.33	0.38	0.46	0.48	0.5
Подложка для затравочного кристалла, винт, вал для винта, крепежный элемент (шайбы)	Тефлон	0.3	0.29	0.25	0.26	0.29	0.29

Примечание. Погрешность величины T_d составляет $\pm 0.05 ^\circ\text{C}$

Таблица 2. Величина T_d растворов KDP после контакта в течение времени t с альтернативными конструкционными материалами деталей кристаллизатора

Наименование детали кристаллизатора	Материал	$T_d, ^\circ\text{C} (t, \text{day})$					
		1	7	28	56	84	112
Ростовая кювета	Стекло марки М0	0.3	1	1.41	—	—	—
Устройство, обеспечивающее перемешивание раствора вблизи ростовой грани, винт	ABS-пластик (Avaatech)	0.37	0.37	0.38	0.38	0.39	0.4
Устройство, обеспечивающее перемешивание раствора вблизи ростовой грани, винт	ABS-пластик (Bestfilament)	0.25	0.29	0.27	0.27	0.29	0.27
Крепеж (болты, гайки)	Поликарбонат	0.29	0.32	0.28	0.29	0.29	0.27
Штанги	Полипропилен	0.28	0.27	0.3	0.29	0.32	0.31

Примечание. Погрешность величины T_d составляет $\pm 0.05 ^\circ\text{C}$

стимого примесного состава. Результаты исследования представлены в табл. 2. Параметры эксперимента идентичны данным, указанным в табл. 1. Наиболее подходящими материалами с точки зрения устойчивости к воздействию растворов KDP и температуры являются полимерные соединения. Благодаря высокой прочности и эластичности данные материалы позволяют создавать детали необходимой формы и размера, исходя из требований к конструкции кристаллизатора. Исследовано загрязняющее воздействие ABS-пластика, полипропилена, поликарбоната по методике, описанной выше. Параметры эксперимента: $T = (60 \pm 2) ^\circ\text{C}$ и $T = (80 \pm 2) ^\circ\text{C}$; $V/S \sim (10000 - 12.000) \pm 0.008 \text{ cm}$; $\text{pH} = (4.01 \pm 0.02)$. Зависимости скорости роста грани призмы кристалла KDP от пересыщения в растворах с образцами материалов ABS-пластик (Bestfilament) и ABS-пластик (Avaatech) представлены на рис. 3.

Исследуемые растворы с образцами из полипропилена, поликарбоната, ABS-пластика (Bestfilament) и ABS-пластика (Avaatech) показали слабое изменение величины T_d , в пределах погрешности измерений $\pm 0.05 ^\circ\text{C}$. Раствор с образцом из ABS-пластика (Avaatech) показал более высокий рост величины „мертвой зоны“ (рис. 3). Тем не менее образец исследуемого материала считается применимым для изготовления элементов кристаллизатора, взаимодействующих с ростовым раствором, так как величина T_d составила не более $0.6 ^\circ\text{C}$ в течение каждого из контрольных периодов испытаний. ABS-пластик (Avaatech) получается в результате сополимеризации стирола, бутадиена и акрилонитрила. Чтобы повысить степень прозрачности ABS-пластика, в него добавляется метилметакрилат. Примером такого продукта является ABS-пластик (Bestfilament). Явное различие в химическом составе этих ABS-пластиков является

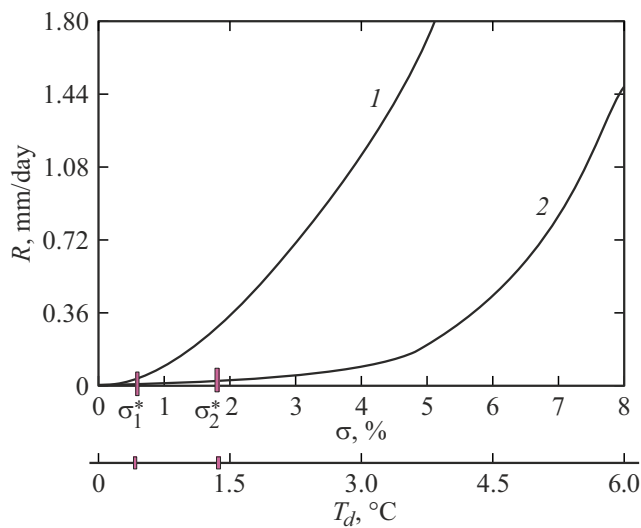


Рис. 2. Зависимость скорости роста грани призмы кристалла KDP от пересыщения в растворах с погруженным образцом из 1 — стекла M1 и 2 — стекла M0 при $t = 28$ дней.

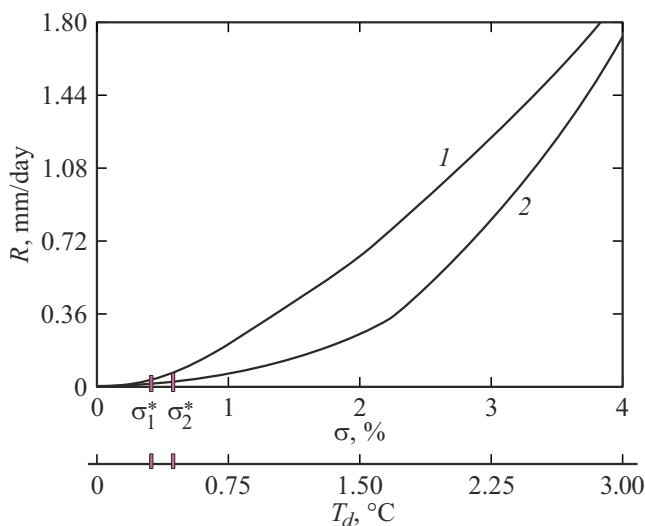


Рис. 3. Зависимость скорости роста грани призмы кристалла KDP от пересыщения в растворах с погруженным образцом: 1 — ABS-пластик (Bestfilament); 2 — ABS-пластик (Avaatech) при $t = 112$ дней.

возможной причиной в изменении поведения величины „мертвой зоны“ растворов. Основываясь на полученных в настоящей работе зависимостях $T_d(t)$, часть деталей кристаллизатора, сделанных из органического стекла, заменена на альтернативные, изготовленные из полимерных материалов. Кроме того, возможность применения аддитивных технологий позволила произвести замену одного из основных узлов кристаллизатора (устройства, обеспечивающего перемешивание раствора вблизи ростовой грани), изготавливавшегося ранее из кварцевого стекла. Несмотря на стойкость к сильным температурным перепадам и отсутствие взаимодействия

материала кварца с раствором дигидрофосфата калия, детали кристаллизатора, изготовленные из кварцевого стекла, представляют собой достаточно хрупкую и менее гибкую конструкцию по сравнению с деталями, изготавливаемыми из полимерных материалов.

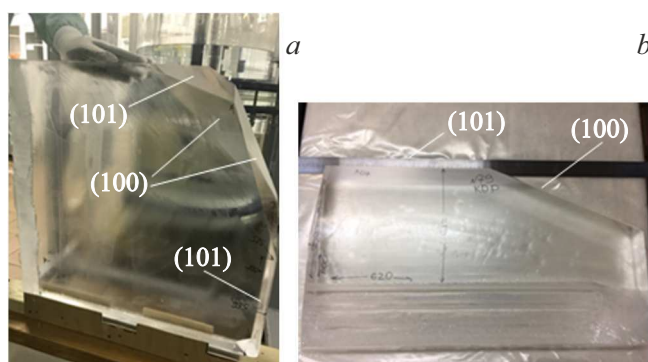
В кристаллизаторе, составные части которого изготовлены из материалов, прошедших проверку на пригодность по описанной выше методике, выращен кристалл KDP размерами $80 \times 80 \times 80$ mm методом скоростного роста профилированных и заданным образом ориентированных моносекториальных кристаллов для дальнейшего изготовления нелинейно-оптического элемента преобразователя частоты I типа. Средняя скорость роста кристаллов составляла ~ 3 mm/day. Раствор, объемом 10 л для роста кристалла KDP готовился из соли дигидрофосфата калия KH_2PO_4 и деионизованной воды H_2O . Концентрация примесей Al, Ba, Cr, Mg, Fe, Na, Si, Rb, Ti в используемых реактивах не превышала 3 ppm. Температура насыщения раствора составляла $T_s = (49.9 \pm 0.2)^\circ\text{C}$, величина $T_d = (0.29 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = (4.02 \pm 0.02)$. После завершения роста кристалла температура насыщения раствора составляла $T_s = (33.1 \pm 0.2)^\circ\text{C}$, величина $T_d = (0.53 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = (4.06 \pm 0.02)$. Аналогичный кристалл получен в кристаллизаторе до исследований ряда конструкционных материалов. Раствор объемом 10 л имел следующие параметры: температура насыщения раствора составляла $T_s = (50.1 \pm 0.2)^\circ\text{C}$, величина $T_d = (0.30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = (4.06 \pm 0.02)$. После завершения роста кристалла температура насыщения раствора составляла $T_s = (33.3 \pm 0.2)^\circ\text{C}$, величина $T_d = (0.76 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, $\text{pH} = (4.07 \pm 0.02)$. Сравнение параметров раствора до и после выращивания кристаллов показывает более высокое значение величины мертвой зоны раствора после роста кристалла в кристаллизаторе, собранном до замены ряда материалов (оргстекло, кварц, стекло марки M0).

Исследование примесного состава раствора дигидрофосфата калия осуществлялось с помощью атомно-эмиссионного метода на спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Electron Corporation, Великобритания). Случайная погрешность результатов анализа характеризуется величиной относительного стандартного отклонения ≤ 0.10 . Полученные результаты не выявили ухудшения примесного состава раствора в процессе выращивания кристалла и соответственно взаимодействия деталей конструкций кристаллизатора с раствором в кристаллизаторе после замены альтернативными материалами (табл. 3). И соответственно полученные высокие значения величины „мертвой зоны“ при росте кристалла из кристаллизатора, собранном до замены ряда материалов, подтверждаются большим содержанием примесей в растворе.

Проведенные исследования показывают возможность использования ряда альтернативных материалов в конструкциях кристаллизатора. Однако одной из нерешенных проблем, связанных с выщелачиванием ряда при-

Таблица 3. Концентрации основных примесей в растворах до и после роста кристалла KDP в кристаллизаторе до и после замены конструкционных материалов альтернативными

Наименование этапа отбора пробы раствора		Массовая доля примеси, ppm								
		Al	Ba	Cr	Mg	Fe	Na	Si	Rb	Ti
Кристаллизатор до замены конструкционных материалов альтернативными	До роста KDP	0.02	0.005	0.007	0.001	0.01	0.06	1.1	0.26	0.003
	После роста KDP	0.06	0.048	0.007	0.016	0.01	0.17	3.5	0.27	0.003
Кристаллизатор после замены конструкционных материалов альтернативными	До роста KDP	0.02	0.007	0.007	0.001	0.01	0.06	1	0.14	0.003
	После роста KDP	0.02	0.005	0.007	0.001	0.01	0.08	2.9	0.05	0.003

**Рис. 4.** *a* — кристалл KDP размерами 620 × 560 × 72 mm; *b* — кристалл KDP размерами 620 × 219 × 72 mm.

месей из материала конструкций кристаллизатора, взаимодействующего с раствором, остается использование стеклянных деталей кристаллизатора. Стекло обеспечивает хорошую видимость процесса кристаллизации, а также имеет хорошую термическую стойкость и устойчивость к механическим воздействиям. Однако, несмотря на эти преимущества, стекло активно взаимодействует с раствором дигидрофосфата калия (табл. 1 и 2). Эффект выщелачивания примесей из стекла особенно ярко выражен в стехиометрических растворах. В нестехиометрических растворах часть примесей, поступающих из стекла в раствор дигидрофосфата калия, за счет наличия активного реагента (кислоты или щелочи) переходит в неактивное состояние с точки зрения тормозящего действия на движение ступеней роста на гранях кристалла. Однако изменение водородного показателя раствора не исключает полностью проблему негативного влияния примесей, выщелачиваемых раствором из стекла. Особенно ярко данная проблема выражена при росте крупногабаритных кристаллов в кристаллизаторе объемами ростового резервуара до 700 л. Поиск возможных решений по замене или методам защиты конструкционного материала — стекла — от выщелачивания примесей при взаимодействии с раствором дигидрофосфата калия является предметом наших дальнейших исследований.

В кристаллизаторе, составные части которого изготовлены из материалов, прошедших проверку на пригодность по описанной выше методике, выращен кристалл KDP размерами 620 × 560 × 72 mm (рис. 4, *a*) методом скоростного роста профилированных и заданным образом ориентированных моносекториальных кристаллов для дальнейшего изготовления нелинейно-оптического элемента преобразователя частоты I типа.

Средняя скорость роста кристаллов составляла ~ 3 mm/day. Раствор объемом 700 л для роста кристалла KDP готовился из соли дигидрофосфата калия KH_2PO_4 , ортофосфорной кислоты H_3PO_4 и деионизованной воды H_2O . Концентрация примесей Al, Ba, Cr, Mg, Fe, Na, Si, Rb, Ti в используемых реактивах не превышала 5 ppm. Исследования влияния pH на кинетику роста граней кристаллов KDP показали, что максимальная скорость роста грани (100) достигается при стехиометрическом pH 4.2 [14]. Однако известно, что со временем такие растворы подвержены деградации [15,16], что видно по увеличению величины „мертвой зоны“ в течение времени по результатам настоящей работы. Авторами [17] показана возможность увеличения скорости роста грани призмы кристалла KDP при добавлении ортофосфорной кислоты. Несмотря на доказанную эффективность, добавление нового компонента в раствор зачастую снижает качество кристалла [18]. Однако рост из нестехиометрического раствора при пониженном pH позволяет уменьшить, по сравнению со стехиометрическим раствором, стопорное влияние примесей ионов металлов, поступающих в раствор, в том числе из материалов кристаллизатора, не прошедших альтернативной замены и контактирующих с раствором дигидрофосфата калия. Температура насыщения раствора составляла $T_s = (54.5 \pm 0.2)^\circ\text{C}$, величина $T_d = (0.41 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, pH = (2.41 ± 0.02) . После завершения роста кристалла температура насыщения раствора составляла $T_s = (37.9 \pm 0.2)^\circ\text{C}$, величина $T_d = (0.43 \pm 0.05)^\circ\text{C}$, pH = (2.47 ± 0.02) . Зависимость скорости роста грани призмы кристалла KDP от пересыщения в растворах до и после выращивания кристалла KDP представлена на рис. 5.

В течение срока выращивания кристалла с учетом уменьшения температуры насыщения с 54.5°C до

Таблица 4. Концентрации основных примесей в растворах до и после роста кристалла KDP

Наименование этапа отбора пробы раствора	Массовая доля примеси, ppm								
	Al	Ba	Cr	Mg	Fe	Na	Si	Rb	Ti
До роста KDP	0.02	0.009	0.007	0.002	0.01	0.12	0.6	0.09	0.003
После роста KDP	0.02	0.005	0.007	0.017	0.01	0.073	1.9	0.07	0.003

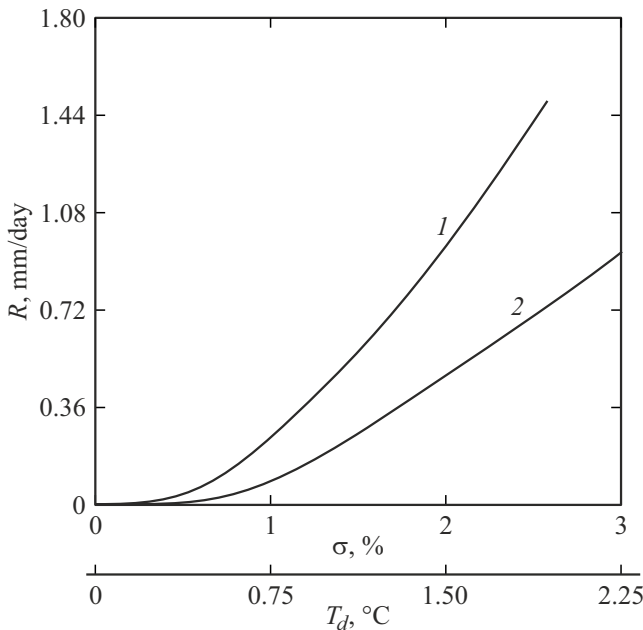


Рис. 5. Зависимость скорости роста грани призмы кристалла KDP от пересыщения в растворах: 1 — до и 2 — после выращивания кристалла KDP.

37.9 °С величина T_d изменилась с 0.41 °С до 0.43 °С, что закономерно ввиду понижения температуры насыщения. Исследование примесного состава раствора не выявило ухудшения его примесного состава за достаточно продолжительный срок выращивания кристалла и соответственно взаимодействия деталей конструкций кристаллизатора с раствором (табл. 4).

Массовая доля примеси основных элементов Al, Ba, Cr, Mg, Fe, Na, Si, Rb, Ti в приготовленном растворе и в растворе после роста кристалла KDP не превышает 2 ppm. На рис. 4, б показан кристалл KDP размерами 620 × 219 × 72 mm, выращенный в кристаллизаторе, до исследований ряда конструкционных материалов. Рост кристалла был приостановлен по причине нарушения условия моносекториальности скоростного метода роста ввиду увеличения сектора грани призмы в кристалле, что говорит о высоких значениях величины „мертвой зоны“ и соответственно большем содержании примесей в используемом растворе.

Закключение

Разработана методика проверки материалов, используемых для изготовления деталей кристаллизатора, контактирующих с раствором в процессе роста кристаллов типа KDP методом скоростного роста профилированных и заданным образом ориентированных моносекториальных кристаллов. Критерием применимости материала по данной методике служит значение величины „мертвой зоны“ T_d не более 0.6 °С в течение каждого из контрольных периодов испытаний. На основании полученных зависимостей $T_d(t)$ показана возможность использования ряда полимерных конструкционных материалов, в частности, ABS-пластика, полипропилена и поликарбоната при изготовлении деталей кристаллизатора, взаимодействующих с раствором KDP, изготавливаемых ранее из оргстекла и кварца.

Финансирование работы

Поддержано Министерством науки и высшего образования РФ (проект № FFUF-2024-0038), „Лазерные системы с высокой пиковой и средней мощностью в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне и их использование для исследования взаимодействия мощного оптического излучения с веществом“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N.I. Zaitseva, L.J. Carman. Conf. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, **43** (1), 118 (2001). DOI: 10.1016/S0960-8974(01)00004-3

[2] H. Robey, R. Floyd, R. Torres, A. Burnham. *LLNL Rep. UCRL-ID-133365* (Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, Calif., 1999)

[3] L.N. Rashkovich. *KDP — Family Single Crystals* (1st ed.) (CRC Press, 1991), DOI: 10.1201/9781003062844

[4] I.A. Batyрева, V.I. Bepalov, V.I. Bredikhin, G.L. Galushkina, V.P. Ershov, V.I. Katsman, S.P. Kuznetsov, L.A. Lavrov, M.A. Novikov, N.R. Shvetsova. *J. Crystal Growth*, **52**, 832 (1981). DOI: 10.1016/0022-0248(81)90385-7

[5] В.П. Ершов. *Скоростной рост моносекториальных профилированных кристаллов группы KDP* (Канд. дисс. Н. Новгород, 146, 2007)

- [6] E.P. Efremova, N.P. Zaitseva, A.Yu. Klimova, T.M. Okhrimenko, M.L. Barsukova, V.D. Spitsyna, V.A. Kuznetsov. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, **27** (12), 2600 (1991).
- [7] M. Rak, N.N. Eremin, T.A. Eremina, V.A. Kuznetsov, T.M. Okhrimenko, N.G. Furmanova, E.P. Efremova. *J. Crystal Growth*, **273**, 577 (2005). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.09.067
- [8] T.A. Eremina, V.A. Kuznetsov, N.N. Eremin, T.M. Okhrimenko, N.G. Furmanova, E.P. Efremova, M. Rak. *J. Crystal Growth*, **273**, 586 (2005). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.09.068
- [9] Д.А. Воронцов, В.П. Ершов. *Вестник ННГУ. Сер. Физика твердого тела*, **1** (9), 132 (2006).
- [10] Л.Н. Рашкович, О.А. Шустин, Т.Г. Черневич. *ФТТ*, **42** (10), 1869 (2000).
- [11] T.N. Thomas, T.A. Land, J.J. De Yoreo, W.H. Casey. *Langmuir*, **20** (18), 7643 (2004).
- [12] L.N. Rashkovich, N.V. Kronskey. *J. Crystal Growth*, **182**, 434 (1997).
- [13] Е.А. Хазанов, А.А. Шайкин, И.Ю. Костюков, В.Н. Гинзбург, И.Б. Мухин, И.В. Яковлев, А.А. Соловьев, И.И. Кузнецов, С.Ю. Миронов, А.В. Коржиманов, Д.Н. Буланов, И.А. Шайкин, А.А. Кочетков, А.А. Кузьмин, М.А. Мартыанов, В.В. Ложкарев, М.В. Стародубцев, А.Г. Литвак, А.М. Сергеев. *Квантовая электроника*, **53** (2), 95 (2023).
- [14] S.K. Sharma, S. Verma, V.K. Wadhawan, B.B. Shrivastava. *J. Crystal Growth*, **244** (3–4), 342 (2002). DOI: 10.1016/S0022-0248(02)01658-5
- [15] H. Robey, R. Floyd, R. Torres, A. Burnham. *Impurity leaching rates of 1000 liter growth tanks* (Lawrence Livermore National Laboratory, 1999), DOI: 10.2172/8048
- [16] H. Robey, M. DeHaven, C. Steffani, I. Fine, W. Olund, D. Schumann. *A controlled study of KDP solution contamination from Halar-coated aluminum growth platforms* (LLNL internal document, in preparation, Jan., 1999)
- [17] Д.А. Воронцов, Е.Л. Ким, В.Н. Портнов, В.Н. Трушин. *Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского*, **5** (1), 50 (2011).
- [18] Е.П. Ефремова, В.А. Кузнецов, А.Ю. Климова, О.В. Качалов, И.Л. Смольский, В.С. Наумов, М.И. Колыбаева, В.И. Сало. *Кристаллография*, **38** (5), 171 (1993).