

利用高分辨 X 射线衍射研究磷酸二氢钾晶体晶格应变应力*

孙云 王圣来[†] 顾庆天 许心光 丁建旭 刘文洁 刘光霞 朱胜军

(山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

(2012 年 2 月 1 日收到; 2012 年 5 月 24 日收到修改稿)

采用高分辨 X 射线衍射技术对大尺寸磷酸二氢钾 (KDP) 晶体的晶格应变进行了测量, 并定量分析了其晶格应力. 探讨出 KDP 晶体容易沿着 [001] 方向发生开裂, 与实际工作中的开裂现象相符合; 进一步归纳总结了晶体生长过程中引入内应力而导致晶体开裂的主要因素. 研究结果为提出相应的晶体防裂措施提供了重要的理论基础.

关键词: 高分辨 X 射线衍射, 晶格应变, 应力, 开裂

PACS: 02.90.+P

1 引言

磷酸二氢钾 (KDP) 晶体具有较大的电光和非线性系数、高的激光损伤阈值等特点, 广泛用于激光变频、电光调制和光快速开关等技术领域, 特别是能长出大尺寸单晶, 成为目前惯性约束核聚变 (ICF) 惟一可用的非线性光学晶体^[1]. KDP 晶体的研究现状主要集中在生长技术、生长机制和光学质量这三个方面, 力学研究相对报道得较少. 在实际工作中, 晶体由于出槽、搬运、切割、加热、退火以及生长过程中的各种力学因素引起的应力分布不均导致开裂, 严重制约了其生产制备和实际应用. 因此探讨 KDP 晶体的应力分布及大小对于消除晶体制备和应用过程中的不利因素有十分重要的意义和研究价值.

在 KDP 晶体力学参数测试方面, 早期研究主要有: Mason^[2,3] 通过测试晶体共振频率研究了其弹性参数随温度的变化; Ludy^[4] 尝试过 KDP 晶体弹性参数的测试研究; 近年来, 我们课题组采用高精度 RMT-150C 力学试验系统^[5] 对 KDP 晶体进行力学参数测试, 获得 KDP 晶体 [001] 和 [100] 方向

的弹性模量和泊松比, 揭示出 KDP 生长过程中产生的破坏以拉破坏为主, 为提出防止开裂的力学措施奠定基础.

通过长期对大尺寸 KDP 晶体生长的研究, 发现采用恒温循环流动法生长大尺寸 KDP 晶体时, 当 KDP 晶体达到一定尺寸时会在 {100} 面产生裂纹, 并沿 [001] 晶向扩展^[6]. 研究报道中有利用有限元法模拟了 KDP 晶体的生长过程, 重点分析了晶体在不同生长尺寸的应力场分布规律; 针对大尺寸 KDP 晶体在切割过程中容易出现的开裂现象^[7], 采用有限元计算方法对 KDP 晶体切削过程进行热力耦合数值仿真模拟, 得到切割可控参数的安全范围, 为安全切割大尺寸 KDP 晶体提供了精确的可控参数; 同时, 为了研究大尺寸 KDP 晶体出槽过程中的开裂机制^[8], 利用有限元方法模拟了其出槽过程, 得到出槽过程中晶体应力场的变化规律.

针对 KDP 晶体中残余应力的测试, 目前研究报道得很少. 采用 X 射线衍射技术测定大尺寸 KDP 晶体的应变应力尚未见报道. 晶体中的应力按其性质分为三类^[9]: 第一类是指均匀分布于晶体内部的恢复力被定义为第一类内应力, 可以使晶体晶面间距发生变化, 造成 X 射线衍射峰位移; 第

* 国家自然科学基金 (批准号: 50721002) 资助的课题.

[†] E-mail: slwang67@sdu.edu.cn

二类为在晶体晶粒尺寸范围内被封锁住以至不能自发消除的宏观残余应力, 可以引起晶体的晶面弯曲、扭折, 使 X 射线衍射峰宽化、位移; 第三类内应力为晶体内部缺陷所产生的内平衡应力, 如晶体内部存在的点缺陷、线缺陷以及面缺陷等破坏了晶体的完整性, 产生错排能, 导致系统内能增加, 由此产生的应力定义为第三类内应力, 可以使 X 射线衍射峰强度降低.

采用 X 射线衍射方法测定样品应力具有以下优点: 1) 不损伤样品, 无污染; 2) 可以测量样品上小范围局部应力、表层应力; 3) 快捷、测量精度高等. 在非理想状态下, 晶体内部存在应力导致应变, 晶体的晶格应变与宏观应变是一致的, 因此本文采用高分辨 X 射线衍射方法测量了 KDP 晶体中的晶格应变并定量分析了其晶格应力.

2 实验

2.1 晶格应变的测试原理

2.1.1 摇摆曲线与应变的关系

当入射束以角度 θ_B 照射到理想晶体上发生衍射现象时, 其衍射角 θ_B , 晶面间距 d 和入射线 λ 满足布拉格方程^[10]: $\lambda = 2d \sin \theta_B$; 对于一组特定的平行晶面其衍射角是惟一确定的. 当晶体中存在应变, 晶面间距发生变化时, 即 d 变为 $d + \Delta d$, 其布拉格角也相应地从 θ_B 变为 $\theta_B + \Delta\theta$. 此时布拉格方程变为

$$\lambda = 2(d + \Delta d) \sin(\theta_B + \Delta\theta). \quad (1)$$

在衍射分析中, 布拉格公式可以写为 $d = 1/\sin \theta_B$, 对 (1) 式进行微分然后除以 d 得:

$$\frac{\Delta d}{d} = \Delta\theta \cot \theta_B^{[11]}, \quad (2)$$

$\frac{\Delta d}{d}$ 即为晶体的晶格应变 ε ; (2) 式给出了晶体应变与摇摆曲线、布拉格角的关系. 当晶体发生不均匀应变时, $\Delta\theta$ 为摇摆曲线半峰宽的宽化.

2.1.2 应变的计算原理

图 1 是应变计算时需要的坐标系关系示意图. 样品表面为 $(h_0k_0l_0)$, X 射线衍射面为 (hkl) , 理想(无应变)面间距定义为 d_0 , 发生应变后的面间距定义为 $d_{\varphi\psi}$. 在 $X_1^2 - X_2^2 - X_3^2$ 坐标系下, (hkl) 面

沿 X_3^2 轴的应变可以表示为

$$(\varepsilon_{33}^2)_{\varphi\psi} = \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} = \Delta\theta \cot \theta_B. \quad (3)$$

样品表面的法线方向 X_3^1 轴和衍射面法线方向 X_3^2 轴的夹角定义为 ψ , X_1^1 轴在样品表面的投影为 X_{φ} 轴, 与 X_1^1 轴的夹角定义为 φ , 应变可以表示为

$$\begin{aligned} (\varepsilon_{33}^2)_{\varphi\psi} &= \frac{d_{\varphi\psi} - d_0}{d_0} \\ &= \varepsilon_{11}^1 \cos^2 \varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{12}^1 \sin 2\varphi \sin^2 \psi \\ &\quad + \varepsilon_{22}^1 \sin^2 \varphi \sin^2 \psi + \varepsilon_{33}^1 \cos^2 \psi \\ &\quad + \varepsilon_{13}^1 \cos \varphi \sin 2\psi \\ &\quad + \varepsilon_{23}^1 \sin \varphi \sin 2\psi. \end{aligned} \quad (4)$$

由 (4) 式可以看出: 测量晶体中 6 个不同衍射面的半峰宽可以得出 $X_1^1 - X_2^1 - X_3^1$ 坐标系下各个应变分量 ε_{kl}^1 ; 利用二阶张量的坐标系变化原则, 定量得出晶体应力坐标系下的各个应变分量 ε_{kl} .

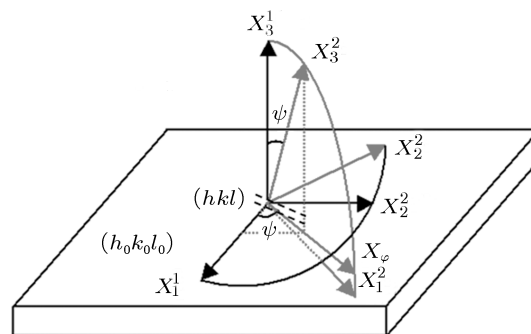


图 1 坐标系关系示意图

2.1.3 衍射面摇摆曲线理论半峰宽的计算

理想晶体摇摆曲线半峰宽 ($\Delta\theta_{1/2}$) 的计算公式为^[12]

$$\Delta\theta_{1/2} = \sqrt{2} \frac{2N\lambda^2}{\pi \sin 2\theta_B} F_g |C| \left(\frac{e^2}{mc^2} \right), \quad (5)$$

其中 N 为单位体积 (1 cm^3) 内的晶胞数, λ 为 X 射线的波长 1.54056 \AA , θ_B 为反射面 (hkl) 的布拉格角, C 为偏振因子, 计算时取

$|C| = \frac{1 + \cos^2 2\theta_B}{2}$, $\frac{e^2}{mc^2} = r_e = 2.82 \times 10^{-15} \text{ m}$ 为经典的电子半径, F_g 为反射面 (hkl) 的结构振幅,

$$\begin{aligned} F_g &= \sum_{n=1}^4 f_P e^{i2\pi(hX_n + kY_n + lZ_n)} \\ &\quad + \sum_{m=1}^4 f_K e^{i2\pi(hX_m + kY_m + lZ_m)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{s=1}^8 f_H e^{i2\pi(hX_s+kY_s+lZ_s)} \\
 & + \sum_{t=1}^{16} f_O e^{i2\pi(hX_t+kY_t+lZ_t)}, \quad (6)
 \end{aligned}$$

式中, f_P, f_K, f_H, f_O 分别为 P 原子、K 原子、H 原子和 O 原子的散射因子; X, Y, Z 分别是 KDP 晶体中各原子的坐标, 如表 1 所示. 表 2 是 KDP 晶体中不同衍射面的各个物理参数数值. 利用表 1 和表 2 中的数据可以计算出 KDP 晶体不同衍射面的理论半峰宽, 见表 3.

表 1 KDP 晶胞中各原子的坐标

	X	Y	Z
H	0.14929	0.25	0.125
	0.85071	0.75	0.125
	0.25	0.64929	0.375
	0.75	0.35071	0.375
	0.35071	0.25	0.625
	0.64929	0.75	0.625
	0.25	0.85071	0.875
	0.75	0.14929	0.875
O	0.14935	0.08282	0.12675
	0.85065	0.58282	0.12325
	0.14935	0.41718	0.12325
	0.91718	0.35065	0.37675
	0.58282	0.35065	0.37325
	0.41718	0.64935	0.37325
	0.08282	0.64935	0.37675
	0.35065	0.08282	0.62325
P	0	0	0
	0	0.5	0.25
	0.5	0.5	0.5
	0.5	0	0.75
	0	0	0.5
K	0	0.5	0.75
	0.5	1	0.25
	0.5	0.5	1
	0.35065	0.41718	0.62675
	0.64935	0.58282	0.62675
	0.64935	0.91718	0.62325
	0.41718	0.85065	0.87675
	0.08282	0.85065	0.87675
0.85067	0.91718	0.12675	
0.91718	0.14935	0.87325	
0.58282	0.14935	0.87675	

2.2 实验方法和数据

采用溶液循环流动法生长大尺寸 KDP 晶体, 生长速度控制在 3—5 mm/d, 生长周期为 1 年左右, 生长温度区间为 60 °C—30 °C; 从同一个大尺寸 KDP 晶体中相近位置切得 6 块不同晶面作为实验样品, 分别为 (101), (112), (211), (220), (321) 和 (001) 面; 对样品进行定向切割, 并用氧化铝进行抛光.

采用德国 Bruker-axs 公司生产的 D5005 型高分辨 X 射线衍射仪, X 射线管为 Cu 靶, 采用 Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) 辐射, 仪器的角度分辨率为 0.0002°, HRXRD-D5005 型高分辨 X 射线衍射仪是以双晶衍射理论为基础的, 其核心部件为四晶单色器, 四晶单色器由两块高度完整的 U-Ge(220) 单晶组成.

3 实验结果

KDP 晶体 6 个衍射面的实际半峰宽 (FWHM) 和理论半峰宽的差值为其半峰宽的宽化, 结果如表 4 所示. 由表 4 中的各数值可得出坐标系 $X_1^1 - X_2^1 - X_3^1$ 下的各应变分量, 利用二阶张量的坐标系变化原则, 得出应力坐标系下的应变分量 ε_{kl} :

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \\
 & = \begin{bmatrix} 0.0113 & -0.0145 & -0.0028 \\ -0.0145 & 0.0203 & 0.00457 \\ -0.0028 & 0.00457 & 0.00066 \end{bmatrix}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

将 KDP 晶体的弹性劲度常数 (如表 5 所示) 以及各应变分量代入 $\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}$, 可以求得各应力值, 如 (8) 式所示:

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \\
 & = \begin{bmatrix} 0.557 \text{ GPa} & -0.174 \text{ GPa} & -0.068 \text{ GPa} \\ -0.174 \text{ GPa} & 1.165 \text{ GPa} & 0.109 \text{ GPa} \\ -0.068 \text{ GPa} & 0.109 \text{ GPa} & 0.349 \text{ GPa} \end{bmatrix}. \quad (8)
 \end{aligned}$$

表 2 KDP 晶体不同衍射面的各个物理参数数值^[13]

衍射面 (<i>hkl</i>)	f_P	f_K	f_H	f_O	F_g	θ_B	C
(101)	13.138	16.733	0.811	7.245	25.594	8.86	0.9881
(112)	10.811	14.334	0.542	5.964	108.172	15.648	0.9636
(211)	11.072	14.638	0.574	6.134	25.911	15.119	0.9659
(220)	10.563	14.031	0.511	5.793	85.489	17.318	0.9557
(321)	9.17	11.994	0.328	4.655	42.223	23.31	0.9216
(001)	8.6	10.977	0.251	4.089	0.09	26.73	0.8988

表 3 KDP 晶体不同衍射面的理论 FWHM

衍射面 (<i>hkl</i>)	(101)	(112)	(211)	(220)	(321)	(001)
理论 FWHM	2.665	6.436	1.594	4.611	1.717	0.003

表 4 KDP 晶体衍射面的 X 射线衍射结果和相关参数

衍射面 (<i>hkl</i>)	(101)	(112)	(211)	(220)	(321)	(001)
实际 FWHM	93.6	122.4	57.6	90	72	68.4
理论 FWHM	2.665	6.436	1.594	4.611	1.717	0.003
宽化 FWHM	90.93	115.96	56.01	85.39	70.28	68.39
$\psi/(\circ)$	46.91	67.04	36.20	45	37.086	90
$\varphi/(\circ)$	180	154.93	136.91	90	118.12	180
$(\varepsilon_{33}^2)_{\varphi\psi}$	28.27×10^{-4}	20.06×10^{-4}	10.04×10^{-4}	13.27×10^{-4}	7.9×10^{-4}	6.58×10^{-4}

表 5 KDP 晶体的弹性劲度常数^[14]

参数	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{33}	C_{44}	C_{66}
数值 /GPa	61	-7	10	50	12	6

4 分析与讨论

由于 σ_{ij} 表示沿着 x_i 的正方向作用在垂直于 x_j 面的应力, 分析 (7) 式可以看出:

- 1) KDP 晶体中正应力数值远大于切应力;
- 2) 正应力的数值均为正, 说明主方向受到拉应力^[5-8]; 切应力中存在负值, 有压应力的存在;
- 3) 正应力中, σ_{11} 和 σ_{22} 的数值均大于 σ_{33} ; 而 σ_{22} 数值最大, 是 σ_{11} , σ_{33} 的 2.0—3.3 倍, KDP 晶体沿着 [010] 方向即 Y 轴的应力, 相对于 X, Z 轴较大, 因此 KDP 晶体易沿着 [001] 方向即 Z 轴发生开裂, 这与实际工作中的开裂现象相符合.

通过以上结果可以看出, 生长出的大尺寸 KDP 晶体内存在较大的应变应力, 主要归结为以下几个因素.

- 1) 采用溶液循环法生长大尺寸 KDP 晶体的过程中, 存在物料转移^[15], 即晶体的生长界面接触的生长溶液是不断变化的, 因此在不同的生长阶段, 生长溶液中存在着杂质种类和含量的不同; 不同的杂质具有不同的分凝系数, 随着生长的继续, 杂质进入 KDP 晶体晶格的能力不断变化, 引起晶体的缺陷种类和畸变方式不同^[16], 晶格常数发生变化并引发临近晶格之间的挤压, 给晶体带来不同的拉应力或者压应力.

2) 大尺寸 KDP 晶体的生长是一个降温过程. 晶体中杂质离子种类和含量的变化引起 KDP 晶体热膨胀系数发生微小变化, 降温过程中带来不同的收缩量; 某些点处可能产生超过晶界的抗拉强度, 造成更大程度的晶格畸变; 在高分辨 X 射线衍射实验过程中, 导致衍射强度降低, 并引起半峰宽的增加.

3) 在一定的过饱和度和范围内, KDP 晶体属于螺旋位错生长机制^[17]. 在生长过程中晶体内会出现生长条纹、位错、散射颗粒等缺陷, 破坏了晶体的完整性, 导致系统内能增加, 使 X 射线衍射峰强度降低.

4) KDP 晶体样品进行切割、抛光等加工过程中, 不可避免地受到外界机械应力的干扰, 使晶体表层原子进一步偏离平衡位置, 造成晶格伸缩或扭曲, 导致晶面间距产生不同的应变; 晶面间距由于

受到不同程度的压缩或扩张, 引起衍射面摇摆曲线半峰宽宽化.

5 结论

本文采用高分辨 X 射线衍射技术测量了大尺寸 KDP 晶体的晶格应变, 并利用弹性力学的胡克定律计算出晶体各方向的晶格应力, 对大尺寸 KDP 晶体力学性能做出综合反映. 实验发现: KDP 晶体的晶格应变保持在 10^{-3} — 10^{-2} 数量级, 沿 [010] 方向受到的应力最大, 因此 KDP 晶体易沿着 Z 轴即 [001] 方向发生开裂现象, 与实际工作中遇到的问题相符合.

非常感谢山东大学晶体所的胡晓波老师、方奇老师和于文涛老师给与的帮助和指导!

- [1] Campbell J H, Atherton L J, De Yoreo J J 1995 *Large-Aperture, High-Damage-Threshold Optics for Beamlet*, ICF Quarterly Report **5** 35
- [2] Mason W P 1946 *Phys. Rev.* **69** 177
- [3] Mason W P 1939 *Phys. Rev.* **55** 775
- [4] Ludy W 1942 *Helv. Phys. Acta* **20** 233
- [5] Zhang Q Y, Liu D J, Wang S L, Zhang N, Mu X M, Sun Y 2009 *J. Syn. Cryst.* **38** 1313 (in Chinese) [张强勇, 刘德军, 王圣来, 张宁, 牟晓明, 孙云 2009 人工晶体学报 **38** 1313]
- [6] Zhang Q Y, Zhang N, Wang S L, Liu D J 2009 *J. Func. Mater.* **9** 1584 (in Chinese) [张强勇, 张宁, 王圣来, 刘德军 2009 功能材料 **9** 1584]
- [7] Zhang Q Y, Liu D J, Wang S L, Zhang N, Mu X M, Sun Y 2011 *J. Syn. Cryst.* **2** 323 (in Chinese) [张强勇, 刘德军, 王圣来, 张宁, 牟晓明, 孙云 2011 人工晶体学报 **2** 323]
- [8] Zhang N, Zhang Q Y, Wang S L, Sun Y 2011 *J. Func. Mater.* **12** 2133 (in Chinese) [张宁, 张强勇, 王圣来, 孙云 2011 功能材料 **12** 2133]
- [9] Macherauch E, Wohlfahrt H, Wolfstieg V 1973 *Haertereit. Tech. Mitt.* **28** 201
- [10] Zhou S Q 1991 *Principle, Method and Application of X-ray Diffraction Analysis* (Chongqing: Chongqing University Press) pp29–55 (in Chinese) [周上祺 1991 X 射线衍射分析原理、方法、应用 (重庆: 重庆大学出版社) 第 29—55 页]
- [11] Cai D F, Yang Z T 1984 *J. Syn. Cryst.* **3** 208 (in Chinese) [才德范, 杨正棠 1984 人工晶体学报 **3** 208]
- [12] Zhang D Q, He J W 1999 *Residual Stress Analysis by X-ray Diffraction and Its Functions* (Xi'an: Xi'an Jiaotong University Press) (in Chinese) [张定铨, 何家文 1999 材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用 (西安: 西安交通大学出版社)]
- [13] Authier A 2003 *International Tables for Crystallography, Vol. D: Physical Properties of Crystals* (Kluwer Academic Publishers: Dordrecht/Boston/London)
- [14] Ulrich S, Horst B 1998 *J. Kore. Phys. Soc.* **32** 459
- [15] Lu Z K, Gao Z S, Li Y P, Wang C 1996 *J. Syn. Cryst.* **25** 22 (in Chinese) [鲁智宽, 高樟寿, 李义平, 王灿 1996 人工晶体学报 **25** 22]
- [16] Wang S L, Li L X, Hu X B, Gao Z S, Fu Y J, Sun X, Li Y P 2003 *J. Func. Mater.* **3** 333 (in Chinese) [王圣来, 李丽霞, 胡晓波, 高樟寿, 傅有君, 孙洵, 李毅平 2003 功能材料 **3** 333]
- [17] Sangwal K 1998 *Prog. Cryst. Growth Ch.* **36** 169

Study of KDP crystal lattice strain and stress by high resolution X-ray diffraction*

Sun Yun Wang Sheng-Lai[†] Gu Qing-Tian Xu Xin-Guang Ding Jian-Xu
Liu Wen-Jie Liu Guang-Xia Zhu Sheng-Jun

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

(Received 1 February 2012; revised manuscript received 24 May 2012)

Abstract

The lattice strain of large-scale KDP crystal is characterized by using high resolution X-ray diffraction technique, and the lattice stress is analysed quantitatively in detail. The results indicate that KDP crystal may cleave easily along the [001] direction, which corresponds to the cracking phenomenon in the practical work. The major factors of introducing the internal stress and causing crack in the crystal growth process are summarized. Those conclusions provide important theoretical basis for proposing crack control measures of the large-scale KDP crystals.

Keywords: high resolution X-ray diffraction, lattice strain, stress, crack

PACS: 02.90.+P

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50721002).

[†] E-mail: slwang67@sdu.edu.cn