

性能比较表

器件	项目	放电长度(米)	P_{max} (瓦)	瓦/米	稳定性	成本	注
三层套	二米	2	100	50	好	0.4	
	三米	2.9	148	51	好	1	
金属结构	203*	2	120	60	差	0.1	75年制
	302*	2.9	180	62	差	0.1	75年制
	303*	2.85	192 (环模)	67	好	0.1	78年制

了谐振腔微调装置,可调节支点和放电管校直方法,使得该类器件有可能运转在最大功率输出,并能在一定范围内对输出功率进行调节,而且有可能获得单基模运转。以303*管为例,环模最大输出功率达192瓦,其单位放电长度的输出功率达67瓦/米,它比三层套结构提高了34%。同时,它还具有结构牢固,不易损坏,成本低廉,容易加工制作等优点。这些优点使它更适合于工厂批量生产,以满足国民经济中各方面的需要。

本文报道了我们对金属结构封离型CO₂激光器的一些设想和初步实验结果。不当之处请批评指正。

在D₂O溶液中DKDP晶体两相稳定区的研究*

DKDP 研究小组**

(山东大学晶体生长研究室)

磷酸二氢钾(KH₂PO₄,简称KDP)中的氢被其同位素氘取代后,所形成的磷酸二氘钾(KD_{2x}H_{2-2x}PO₄,简称DKDP),具有两种晶相。一种属四方结构,空间群为D_{2d}¹³-I_{42d},称为四方变体。另一种属单斜结构,空间群为C₂²-P₂,称为单斜变体。

单斜晶体在空气中很不稳定,由于空气中的水气与晶体中氘的交换作用,透明晶体变模糊,进而变白松散,结果单斜结构转化成四方结构。

常用的DKDP晶体是四方变体。它具有优良的电光性能。在空气中物理、化学性能稳定,因此在激光调制、偏转和倍频等技术中得到广泛应用。

通常采用降温法培育四方DKDP晶体时,单斜相容易自发结晶和优先生长。有时还会在四方晶体上局部出现单斜相,导致四方晶体炸裂,使培育大晶体工作难于进行。

为了获得氘化程度高的均一大晶体,我们

曾对DKDP晶体的生长条件(如原料的合成、晶种的选择、溶液的PD值、温度和氘化程度等对晶体生长的影响)进行了广泛研究,发现溶液的氘化程度起着关键作用,它决定了两相稳定存在的区域和四方相生长的条件。

近年来,对DKDP晶体的物性、结构及高温相变的研究已有一些报道^[1-3]。但对晶体生长条件,尤其对两相稳定区的研究报道甚少。有的文章^[2,4]曾提到这个问题,但没有说明问题的本质。

本文明确了在溶液中氘化程度对相平衡转变温度(以下简称转变点)的影响。确定了两相稳定存在的区域。阐明了稳定区与晶体生长的关系,从而指导了DKDP晶体的生长工作。

一、实 验

测定单斜和四方变体的溶解度是采用光学

* 1978年12月22日收到。

** 本文执笔者为于锡玲同志。

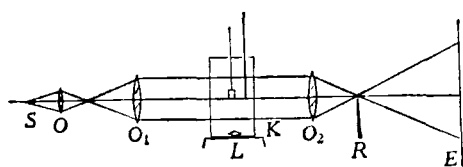


图1 光学衍射法测定溶解度示意图

S——光源；O——聚光镜； O_1 和 O_2 成象透镜组；R——可调稜边；K——溶液槽；L——加热搅拌器；E——屏幕

衍射法^[5]，其原理见图1。

该法的基本原理是以观察结晶区的形象作为判据。精确度一般可达到 $\pm 0.02^\circ\text{C}$ 。应该指出，在实验装置中，如果用白光作光源， O_1 和 O_2 应采用消色差透镜，以避免色散。如果使用He-Ne激光作光源，由于亮度高，单色性好，效果会更好些。

实验所用试剂：

(1) 重水浓度为99.90%，电导率： $3.3 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$ 。

(2) 磷酸二氘钾(DKDP)：由G. R P_2O_5 (98.5%以上)，G. R K_2CO_3 (99%) 和99.90%的 D_2O 按化学配比合成。配制 50°C 的DKDP饱和溶液，降温析出之微晶烘干。或者从溶液中培育出透明的单斜晶体($x \approx 96\%$)和四方晶体($x \approx 95\%$)。

(3) 基准水(H_2O)：含0.015克分子% D_2O ，电导率： $1.8 \times 10^{-6} \text{cm}^{-1} \Omega^{-1}$ 。

(4) 磷酸二氢钾(KDP)：透明均匀的单晶体研成粉末。

(D_xH_{1-x}) $_2\text{O}$ 和 $\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4$ 中的氘化程度($x = \text{D}/(\text{H}+\text{D})$ 克分子百分数)，用干涉法测定，精确度 $\pm 0.5\%$ 。

溶液中氘含量的改变，采用冲稀重水和掺加KDP两种办法平行进行。前者将99.90%的重水冲稀为：98.4%，97.4%，96.0%，94.9%，92.8%，89.9%，76.9%，75.6%和74.9%作为溶剂，以单斜相的DKDP单晶体研成粉末作为溶质，依次配制成A、B、C、D、E、F、G、L、M、N十种氘化程度不同的溶液，用四方和单斜晶体作种子⁹，分别测定其溶解度。每一个测定点重复3~4次。后者将DKDP微晶($x = 96.3\%$)

和KDP按不同比例混合，混合物作为溶质，其配比为 $\text{KDP}/(\text{DKDP} + \text{KDP}) = 0.3\%$ ，30%，41%，50%和100%。以99.88%的重水作为溶剂，依次配制成A'、B'、C'、D'、E'和F'六种不同氘化程度的溶液，分别测定其两相溶解度。所得结果以A'和M为例，列于表1。

表1 溶液的氘化程度与两种变体溶解度和转变点的关系

溶液的氘化程度 (克分子%)	单斜变体		四方变体		转变点 ($^\circ\text{C}$)
	饱和温度 t ($^\circ\text{C}$)	溶解度 (重量%)	饱和温度 t ($^\circ\text{C}$)	溶解度 (重量%)	
A' 99.8	15.2	23.37	15.7	23.38	21.0 ± 0.5
	17.6	24.23	17.9	24.24	
	19.8	24.95	20.0	24.95	
	23.2	26.02	23.0	26.03	
	25.5	26.81	25.0	26.80	
M 76	66.25	40.30	66.75	40.16	81 ± 1
	70.78	41.87	71.22	41.76	
	76.20	43.51	76.98	43.65	
	83.42	45.82	83.59	45.87	
	89.70	47.80	89.30	47.88	
	92.20	48.49	91.22	48.53	

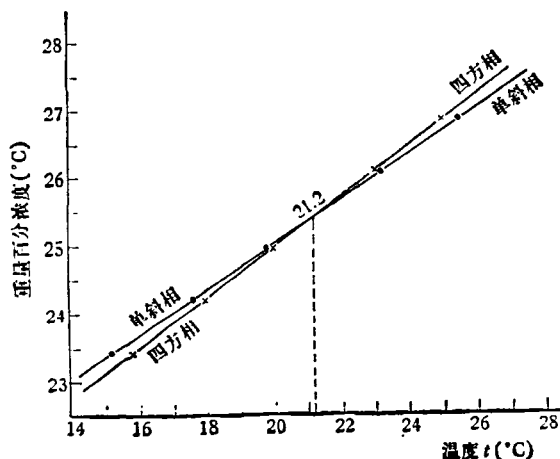


图2 A' 纯态溶液($x = 99.8\%$)的两相溶解度曲线

1) 晶种与被测溶液的氘化程度是否相同，对测定数据没有明显影响，这是因为在测定过程中，晶种表层反复溶解和生长，晶种和溶液的氘化程度基本达到平衡之故。

根据上述测得的实验数据, 绘制成单斜相和四方相的溶解度曲线(以 A' 为例, 见图 2), 不同氧化程度的溶液, 其两相溶解度曲线均有

表 2 溶液的氧化程度与两种变体平衡转变点的关系

编号	溶液的氧化程度 (克分子%)	转变点(°C)
A	99.6	21.5±0.5
B	98	27±1
C	97	29±1
D	96	33±1
E	95	36±1
F	93	43±1
G	90	49±1
L	77	81±2
M	76	81±1
N	75	82±2
A'	99.8	21.0±0.5
B'	99.0	25.5±0.5
C'	98.1	28.0±0.5
D'	97.5	30.5±0.5
E'	97.3	31.5±0.5
F'	95.4	39.5±0.5

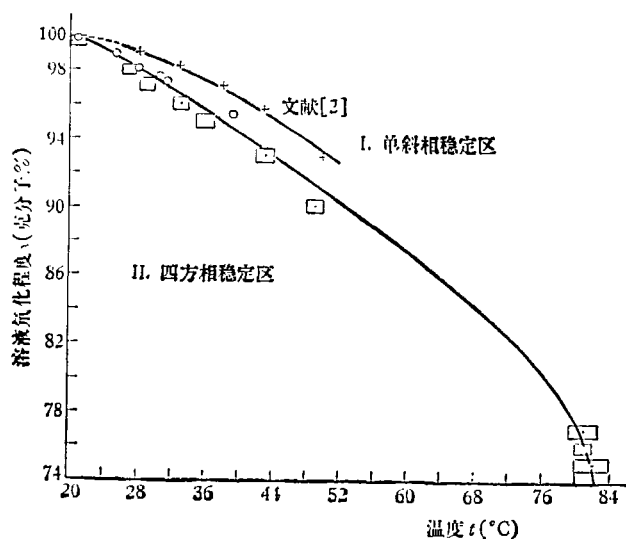


图 3 $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ 溶液的不同氧化程度对两相稳定区的影响
□ 重水冲稀法; ⊙ 掺加 KDP 法; + 文献[2]

一交点(见表 2)。

再将各组的交点温度, 对溶液的氧化程度作图, 可得到单斜相和四方相稳定区的关系图(见图 3)。

二、结果讨论

由图 2 可知, 磷酸二氘钾两种变体的溶解度均与温度呈线性关系, 可用通式:

$$c_s = a + bt$$

表示, c_s ——固相溶解度(重量%), t ——饱和温度(°C), a 和 b ——溶液的特性常数, 与氘含量、PD 值和杂质有关。

根据 DKDP 纯态溶液(按化学配比合成, pH 值为 2.9~3.2, $x = 99.8\%$)的溶解度曲线, 可以导出两相的溶解度经验公式如下:

$$c_{\text{单}} = 18.5 + 0.325t_{\text{单}}, \quad (1)$$

$$c_{\text{四}} = 17.7 + 0.363t_{\text{四}}. \quad (2)$$

与实验数据的均方根误差为 0.04。

$c_{\text{单}}$ 和 $c_{\text{四}}$ 分别为单斜相和四方相的溶解度, 单位是重量百分浓度。

$t_{\text{单}}$ 和 $t_{\text{四}}$ 分别为单斜相和四方相的饱和温度, 温度范围在 10~50°C 之间。

根据(1)和(2)式, 对同一浓度的溶液可导出两相饱和温度的关系式:

$$t_{\text{四}} = 2.2 + 0.895t_{\text{单}}. \quad (3)$$

在配制 DKDP 溶液时, 如果测得某一相的饱和温度, 就可根据(3)式求出另一相的饱和点。

在 $t_{\text{四}} = t_{\text{单}} = 21^\circ\text{C}$ 时, 两相溶解度曲线交于一点, 这时两相的溶解度相等, 单斜相-四方相-溶液处于热力学平衡状态, 该点就是两种变体的相平衡转变点。在转变点以下, 属四方相稳定存在的区域。在转变点以上, 是单斜相的稳定区。

在 $(D_xH_{1-x})_2O-K(D_xH_{1-x})_2PO_4$ 体系中, x 为一定值时, 两种变体的转变点是确定无疑的。如果改变溶液的氧化程度, 两相稳定区的大小随之改变。由图

3 可见,溶液的氟化程度降低,转变点升高、四方相的稳定区扩大。在高氟化程度的情况下,这种变化是显著的。例如: x 降低 2%, 转变点升高 7~8°C。而在低氟化程度(x 在 80% 以下)的条件下, x 改变 2% 时,转变点只变化 3°C 左右。当 x 低至 76% 以下时,转变点高于 80°C, $x-t$ 依赖关系发生急剧变化,即继续降低 x 值,转变点变化缓慢,趋近常数。

相稳定区的研究结果,对培育高氟化程度的均一大晶体有重要的指导作用。

通常利用降温法生长高氟化程度的 DKDP 大晶体时,为了有一个较大的生长温度区间,往往把起始温度提高至 40°C 以上。在这个区域中,四方相是不稳定相,它的溶解度比单斜相的溶解度大得多。当溶液对四方相和单斜相都过饱和时,则单斜相的过饱和度必远大于四方相的过饱和度。而且温度越高,差别越大。此时单斜相一旦自发成核,它就会以数倍于四方相的速度增长。如果降温速度过慢,还会出现四方相溶解,单斜相生长的现象。因此,为避免单斜相的干扰,最好是在四方相的稳定区内生长大晶体。如果采用降温法在转变点以上生长四方相晶体时,起始温度不宜过高,过饱和度不能太大,即不要超出单斜相的准稳区。

在单斜相稳定区内培育四方相晶体时,遇到另一个严重问题是在四方晶体上局部转变成单斜相,随着晶体生长过程的进行,单斜相逐渐“蚕食”四方母体,并导致四方晶体炸裂,这种现象我们称之为“晶变”。

“晶变”现象只能在四方相的不稳定区中发生。因为在该区中,四方变体的化学势恒大于单斜变体的化学势。在转变点时,三相的化学势相等,即 $\mu_{\text{单}} = \mu_{\text{四}} = \mu_{\text{液}}$ 。在转变点以上时,

$$\mu_{\text{单}} = \mu_0 + RT \ln c_{\text{单}},$$

$$\mu_{\text{四}} = \mu_0 + RT \ln c_{\text{四}}.$$

$\mu_{\text{单}}$ 和 $\mu_{\text{四}}$ 分别为单斜相和四方相的化学势, $c_{\text{单}}$ 为在温度为 T 时,与单斜相平衡的溶液

浓度, $c_{\text{四}}$ 为在温度 T 时,与四方相平衡的溶液浓度。

由于 $c_{\text{四}} > c_{\text{单}}$, 故 $\mu_{\text{四}} > \mu_{\text{单}}$ 。因此,当在四方晶体上出现单斜相时,四方相就必然会通过两相交界的溶液,逐步转移到单斜相上去¹⁾。

但是“晶变”并不是在四方相不稳定区(即图 3 的区域 I)中,一定都会发生的现象。或者如文献[2]中指出:“四方晶体在区域 I 中全部开裂”。大量实验表明,在高于转变点一定的温度区域以内,有可能不发生“晶变”。实验还说明,四方晶体开裂是由“晶变”引起的,而不是开裂引起“晶变”。因为首先出现是“晶变”,然后才看到在“晶变”处开始产生裂纹。而且凡是有开裂纹,必然能找到裂纹的起源是在“晶变”处。然而,“晶变”的起初却没有开裂纹。

三、结 论

DKDP 晶体在纯态溶液中(氟化程度为 99.8% 克分子百分数),相平衡转变温度为 21°C 左右。在该点以下是四方变体稳定存在的区域。反之,为单斜相的稳定区。随着氟化程度的降低,转变点升高,四方相的稳定区扩大。

上述实验由大连油脂化学厂协作完成,在此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Б. А. Струков, А. Баддур, В. А. Копчик и И. А. Величко, *Физика Твёрдого Тела*, **14** (1972), 1034.
- [2] C. Belouet and M. Monnier and R. Crouzier, *J. Crystal Growth*, **30** (1975), 151—157.
- [3] R. Shapira, S. Lerin and Gerlich, *Ferroelectrics*, **17** (1978), 459—464.
- [4] Р. В. Стрельникова, Л. Н. Рашкович, *Кристаллография*, **22** (1977), 844—848.
- [5] А. Н. Ковалевский, *Рост Кристаллов*, **1** (1956), 337.

1) 当在四方相稳定区内生长单斜相晶体时,也同样会出现单斜转变为四方相的现象。关于“晶变”的机理,我们将另文讨论。