

磷酸二氘钾晶体快速生长及其均匀性

武鹏程^{1,2}, 张 君³, 张立松^{1,2}, 徐明霞^{1,2}, 刘宝安^{1,2}, 孙 洵^{1,2}

(1. 山东大学晶体材料研究院, 济南 250100; 2. 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 3. 中国工程物理研究院
激光聚变研究中心, 四川 绵阳 621000)

摘 要: 高功率激光系统的发展对大尺寸、高性能磷酸二氘钾(DKDP)类晶体的需求越来越大。快速生长法较传统法可大幅缩短晶体生长周期, 提高晶体生长效率。但是快速生长 DKDP 晶体锥面区和柱面区性能存在差异, 导致不同位置的性能存在不均匀性, 限制其在高功率激光系统中的应用。通过合成晶体生长溶液, 采用点籽晶快速生长法生长了中等口径的高氘 DKDP 晶体, 使用透过光谱, 从线性吸收角度分析了快长 DKDP 晶体用作电光开关和频率转换器的可行性。结合 Raman 光谱技术及摇摆曲线的测试方法分析了晶体氘含量和结晶质量均匀性, 为大尺寸 DKDP 的生长和应用提供参考。

关键词: 点籽晶法; 磷酸二氘钾晶体; 氘含量; 透过率; 摇摆曲线

中图分类号: O731 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)06-1548-07

网络出版时间: 2023-05-18



Rapid Growth and Homogeneity of High Deuterium Potassium Dideuterium Phosphate Crystal

WU Pengcheng^{1,2}, ZHANG Jun³, ZHANG Lisong^{1,2}, XU Mingxia^{1,2}, LIU Baoan^{1,2}, SUN Xun^{1,2}

(1. Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 3. Research Center of Laser Fusion, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, Sichuan, China)

Abstract: A demand for large size and high-performance potassium dideuterium phosphate crystals (DKDP) is increasing with the development of high-power laser system. Compared with the conventional methods, a rapid growth method can shorten the crystal growth period and improve the crystal growth efficiency. However, the properties of the rapidly growing DKDP crystals in pyramidal and prismatic regions are different, leading to the inhomogeneity of the properties in different positions and restricts its application in high-power laser systems. In this paper, potassium dideuterium phosphate crystals with a medium size were grown by a point seed rapid growth method. The feasibility of using rapidly-growth DKDP crystal as electro-optical switch and frequency converter was analyzed by transmittance spectroscopy according to the linear absorption properties. The homogeneity of deuterium content and the crystal quality were analyzed by Raman spectroscopy and rocking curve analysis, respectively. This work can provide a reference for the growth and application of large size potassium dideuterium phosphate crystal.

Keywords: point seeding method; potassium dideuterium phosphate crystals; deuterium content; transmittance; rocking curve

磷酸二氢钾(KH_2PO_4 , 简称 KDP)晶体及其同位素化合物磷酸二氘钾 $[\text{K}(\text{D}_x\text{H}_{1-x})_2\text{PO}_4]$, 简称 DKDP] 晶体是一类性能优良的非线性光学和电光晶体材料^[1-2]。KDP 类晶体因其具有较低的半波电压、较宽的透过波段、较高的损伤阈值, 较低的吸收系数

以及较大的电光系数和非线性光学系数等优点, 成为一种最常用的电光晶体材料^[3-5]。近年来, 随着晶体生长技术的不断发展, 已能够获得数十厘米口径的 KDP 类晶体, 而这一特点使其成为目前唯一可以用于惯性约束核聚变(ICF)装置的电光/非线性晶体

收稿日期: 2023-02-24。 修订日期: 2023-04-12。

基金项目: 青年学者山东大学计划(2018WLJH65)。

第一作者: 武鹏程(1992—), 男, 博士研究生。

通信作者: 张立松(1988—), 男, 博士。

Received date: 2023-02-24. Revised date: 2023-04-12.

First author: WU Pengcheng (1992—), male, Doctor candidate.

E-mail: wpc2016@mail.sdu.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Lisong (1988—), male, Ph.D..

E-mail: zhls@sdu.edu.cn

材料^[6]。KDP 类晶体在 ICF 工程中主要用作电光开关和频率转换晶体。与 KDP 晶体相比, DKDP 晶体具有更低的半波电压, 更高的电光系数, 因此更适合用作电光开关^[7]。晶体的氘含量越高, 对晶体的电光性能的提升越明显^[8-9]。高氘 DKDP 晶体广泛用于制作电光调 Q 开关器件, 在医疗美容激光器领域市场需求巨大。频率转换应用方面, DKDP 晶体在基频光的吸收系数更小, 可以极大的抑制晶片在基频处的吸收, 提高倍频及 3 倍频转换效率。因此, DKDP 晶体有望在新一代 ICF 装置中全面替代 KDP 晶体。美国在 Laser Inertial Fusion Energy (LIFE) 装置的概念设计中明确提出采用高氘 DKDP 晶体用作电光开关和频率转换器件^[10]; 另一方面, 利用高氘 DKDP 晶体可对 1 μm 左右激光实现高效非临界相位匹配四倍频输出, 在紫外激光领域具有广阔的应用前景。

ICF 工程的不断发展, 对高氘 DKDP 晶体的口径和质量均提出了更高要求。传统生长 KDP 类晶体主要采用片状籽晶, 通过缓慢降温实现晶体生长。在较小的过饱和度下, 晶体柱面处于生长死区, 不生长, 仅锥面生长。因此传统生长的晶体不存在柱面区, 全部为锥面区, 晶体均匀性良好。然而传统法生长大口径高氘 DKDP 仍存现在较大困难, 快速生长成为目前获得大口径高氘 DKDP 晶体的唯一手段。点籽晶快速生长法在较高的生长温度下, 采用厘米级点状籽晶, 利用较大的过饱和度作为驱动力实现锥柱面的全方位生长。快速生长可大幅缩短晶体生长周期, 提高晶体生长效率, 降低晶体生长成本。更重要的是, 快速生长获得的晶体恢复区体积非常小, 相较于传统法生长的晶体, 晶体利用率较高。但高过饱和度也使溶液稳定性下降, 导致晶体生长失败的风险变大^[11-12]。过高的生长速率也容易将杂质包裹进晶体内形成包藏, 导致快长法晶体质量差于传统法生长的晶体^[13]。此外, 快长法柱面区和锥面区全方位生长会引入锥柱交界线, 锥面区和柱面区性能存在差异, 可能导致大口径 DKDP 晶体不同位置的性能存在不均匀性。纪少华等^[14]发现对生长的 65 mm×65 mm 的快长 DKDP 晶体中由 5.40% 的氘含量差异; 张立松等^[15]报告了采用快长法生长 DKDP 晶体, 尺寸达到 100 mm×105 mm×96 mm, 氘含量差异约为 1.40%; 柴向旭等^[16-17]分别对比了通过传统法和快长法生长的 DKDP 晶体, 其中的氘含量不均匀性分别是 0.12% 和 1.00%。说明晶体氘含量分布的不均匀性与过饱和度关系紧密, 快速生长

法由于较大的过饱和度会导致氘含量分布的差异变大; 另一方面, 快长晶体锥面区和柱面区的透过性能和结晶质量也可能存在差异。

本工作针对高氘 DKDP 高氘 DKDP 晶体快速生长及性能的均匀性的问题, 通过合成 DKDP 晶体生长溶液, 采用点籽晶快速生长法, 生长了尺寸为 70 mm×65 mm×95 mm 的 DKDP 晶体, 并利用透过光谱和 Raman 光谱方法从多维度考量晶体锥柱区的线性吸收和氘含量分布均匀性, 同时利用摇摆曲线对比晶体结晶质量的均匀性, 为大口径 DKDP 晶体生长和选用提供可靠参考。

1 实验

1.1 样品制备

以 5.5N 级五氧化二磷(P_2O_5)、高纯度重水(D_2O) 和无水碳酸钾(K_2CO_3)为原料, 合成 DKDP 晶体生长溶液。首先将 P_2O_5 与 D_2O 根据反应式: $\text{P}_2\text{O}_5 + \text{D}_2\text{O} = \text{D}_3\text{PO}_4$ 按照质量比 1:1, 将 D_2O 通过恒压漏斗滴入装有 P_2O_5 粉末的三口瓶中进行反应, 生成高纯度的氘化磷酸(D_3PO_4)溶液。由于反应剧烈放热, 因此需要严格控制滴速。将无水 K_2CO_3 粉末放入烘箱, 在 150 $^\circ\text{C}$ 烘烤 12 h, 防止无水 K_2CO_3 吸水。再将无水 K_2CO_3 粉末与 D_2O 按质量比 1.0:1.1 进行混合, 得到 K_2CO_3 溶液。将生成的高纯度 D_3PO_4 溶液与 K_2CO_3 溶液混合, 根据反应式: $2\text{D}_3\text{PO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{KD}_2\text{PO}_4 + \text{CO}_2\uparrow + \text{D}_2\text{O}$ 进行反应, 反应过程中会产生大量的 CO_2 气体, 因此也需要控制好混合速度。反应后的溶液中 DKDP 的浓度较高, 不利于后续的过热处理。同时, 过高的浓度使溶液生长温度升高, 这虽然会使生长速率增加, 但会使溶液的亚稳区变窄, 反而不利于晶体生长。研究表明, 在保证溶液亚稳区宽度的前提下, 高氘 DKDP 晶体的初始生长温度可以提高到 50 $^\circ\text{C}$ 以上, 获得的晶体依然可以保证良好的质量^[18]。因此通过加入适量 D_2O 对合成的溶液进行稀释, 并通过适量调整 2 种溶液的比例将溶液的 pH 值调至 3.8, 最终获得饱和温度为 51 $^\circ\text{C}$ 的高氘 DKDP 溶液。

DKDP 溶液经过 0.1 μm 和 0.05 μm 的双重滤膜过滤后, 在 70 $^\circ\text{C}$ 过热 72 h 以提高溶液稳定性。采用点籽晶快速生长法进行晶体生长, 籽晶为同质 DKDP 晶体, 晶体生长区间为 50.7~39.8 $^\circ\text{C}$ 。快速法生长晶体的均匀性主要受生长过程过饱和度的影响, 过饱和度的波动会导致晶体的均匀性变差, 因此需要严格控制过饱和度的恒定。过饱和度的恒定

是通过调节降温速率进行控制的, 实验中过饱和度始终保持 3%, 生长周期共计 30 d, 得到尺寸为 70 mm×65 mm×95 mm 的 DKDP 晶体。晶体形貌如图 1 所示。用 HGJ-1 300 型超大口径 KDP/DKDP 晶体切割机沿 Z 向进行切割, 样品晶片位于晶体竖直高度的中心, 厚度为 3 mm, 样品同时包含锥面区和柱面区。通过 KDP 晶体超精密飞切机床(哈尔滨工业大学自研)对切割样品进行抛光。样品及取样位置如图 2 所示。

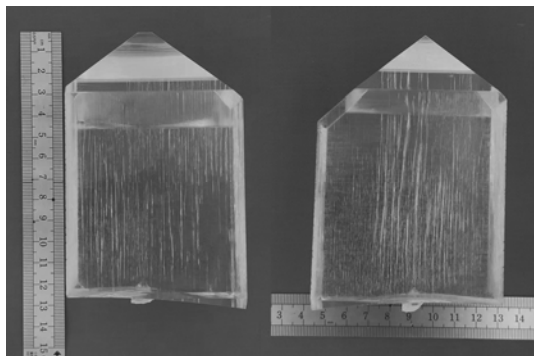


图 1 快速生长高氘 DKDP 晶体照片

Fig. 1 Photographs of rapidly growth high deuterium DKDP crystal

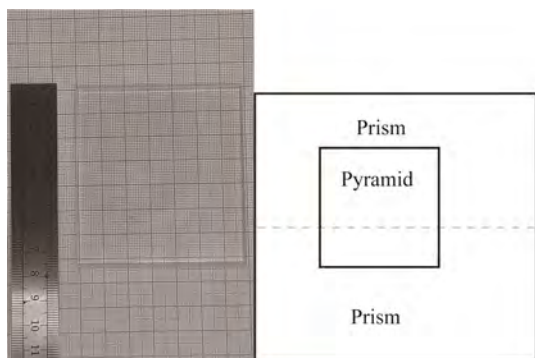


图 2 样品照片及测试点示意图

Fig. 2 Sample photo and diagram of testing points

1.2 样品表征

采用 Hitachi UH4 150 型分光光度计对样品的透过光谱进行测试, 测试波长范围为 190~2 500 nm。采用 Horiba LabRAM HR800 型显微共焦 Raman 光谱仪测定晶体的氘含量, 激发波长为 532 nm, 光谱分辨率为 0.01 cm^{-1} , 测试波数范围为 $835\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$, 以表征晶体氘含量均匀性。利用 Bruker D8 DISCOVER 型高分辨 X 射线衍射仪(HR XRD)进行摇摆曲线测试, 以表征晶体柱面区和锥面区的结晶质量。

2 结果与讨论

2.1 透过性能的均匀性

首先在样品典型锥面区域和柱面区域分别取点, 测试其在 190~2 500 nm 波长范围内的透过光谱以表征锥面区和柱面区透过性能的差异, 针对 DKDP 晶体应用的 4 个特定波长 1 064 nm (电光开关及 2、3 倍频器件)、532 nm (2、3、4 倍频器件)、355 nm (3 倍频器件)及 261 nm (4 倍频器件), 采用自行搭建的透过率扫描装置测试其透过率均匀性, 装置示意图如图 3 所示。测试时沿图 2 所示方向进行逐点扫描, 相邻采样点间隔 1 mm。

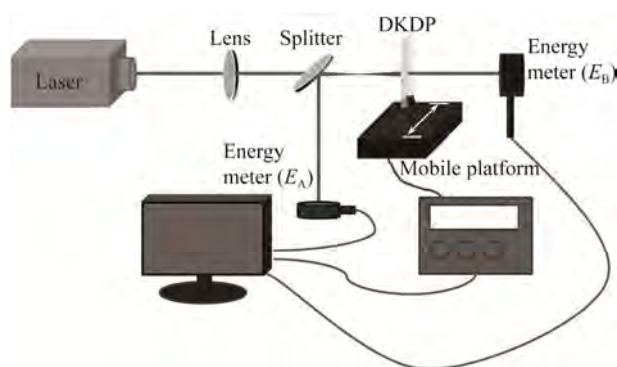


图 3 透过率均匀性测试装置示意图

Fig. 3 Diagram of testing device of transmittance homogeneity

透过光谱测试结果如图 4 所示, 在红外和可见光波段, 锥面区和柱面区透过率差异不大, 均显示出高透射率, 表明生长的晶体结晶质量较高, 无宏观缺陷, 表面处理良好。紫外光波段, 尤其是 370 nm 以下, 锥、柱面区的透射率均有所下降, 但柱面区透过率降幅更大, 锥柱区开始体现出较为明显的透过率不均匀性。

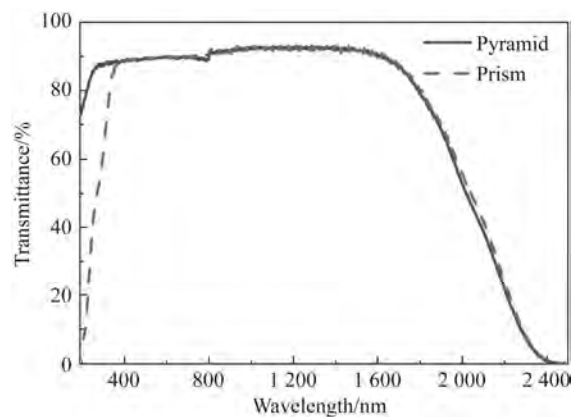


图 4 锥柱区透过率谱线

Fig. 4 Transmission spectrum of pyramid and prism

透过率扫描结果如图 5 所示。图 5a 统计了所有测试点在 1064 nm 处的透过率, 分布范围为 91.0%~93.4%, 透过率最大偏差约为 2.5%, 较低透过率的分布位置并无规律, 可视为激光器本身波动所致; 平均透过率为 92.4%, 说明柱面区较锥面区不存在额外的光吸收, 透过性能均匀性良好, 用作电光开关器件时, 锥面区和柱面区均可满足使用要求。图 5b 为测试点在 532 nm 处的透过率, 锥柱区仍无明显差异, 透过率均匀性良好, 结合 1064 nm 波长扫描测试结果, 快长晶体锥面区和柱面区均可用于制作 2 倍频器件。图 5c 为样品在 355 nm 处的透过率, 从柱面区向锥面区透过率逐渐升高, 呈现出一定的过渡趋势, 表明晶体透过均匀性变差, 在锥柱交界线附近, 尚未出现突变。结合 1064 nm 和 532 nm 波长扫描测试结果, 快长 DKDP 晶体用作 3 倍频器件时, 在激光器能量较低或对转换效率要求不高的条件下, 锥面区和柱面区均可利用, 但对于 ICF 工程应用, 应谨慎选择快长晶体的取样范围, 避免晶片同时含有锥面区和柱面区以及锥柱交界线。图 5d 为样

品在 261 nm 处的透过率, 锥面区透过率依然维持在 90.0% 左右, 而柱面区透过率已经明显下降到 40.0%~50.0%, 表明柱面区在紫外区存在强烈的线性吸收。在锥柱交界线处存在透过率突变, 因此 261 nm 波长透过率扫描方式可以作为确定快长晶体锥柱交界线的有效手段。研究表明, 快长晶体柱面区紫外吸收严重是由 3 价金属杂质离子(即 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 等)和固有缺陷(即氢空位、间隙氧和 Frenkel 对等)的存在造成的^[19]。快速生长的 DKDP 晶体的锥柱交界呈倒锥形, 使得对于 z 切样品, 前后表面的锥柱面区占比有所不同, 因此样品不同部位的透过率在紫外波段也呈现出不均匀性。通过不断连续循环过滤和采用纯度更高的原料可降低杂质离子浓度^[20], 提高柱面区紫外透过率。现有国产原料纯度仍不足以使柱面区紫外透过率达到锥面区的水平。因此, 快长 DKDP 晶体用作 4 倍频器件时, 需要特别注意从锥面区取样, 避免从柱面区取样, 导致快长 DKDP 晶体利用率不高, 亟需发展新的晶体快速生长技术, 提高锥面区占比。

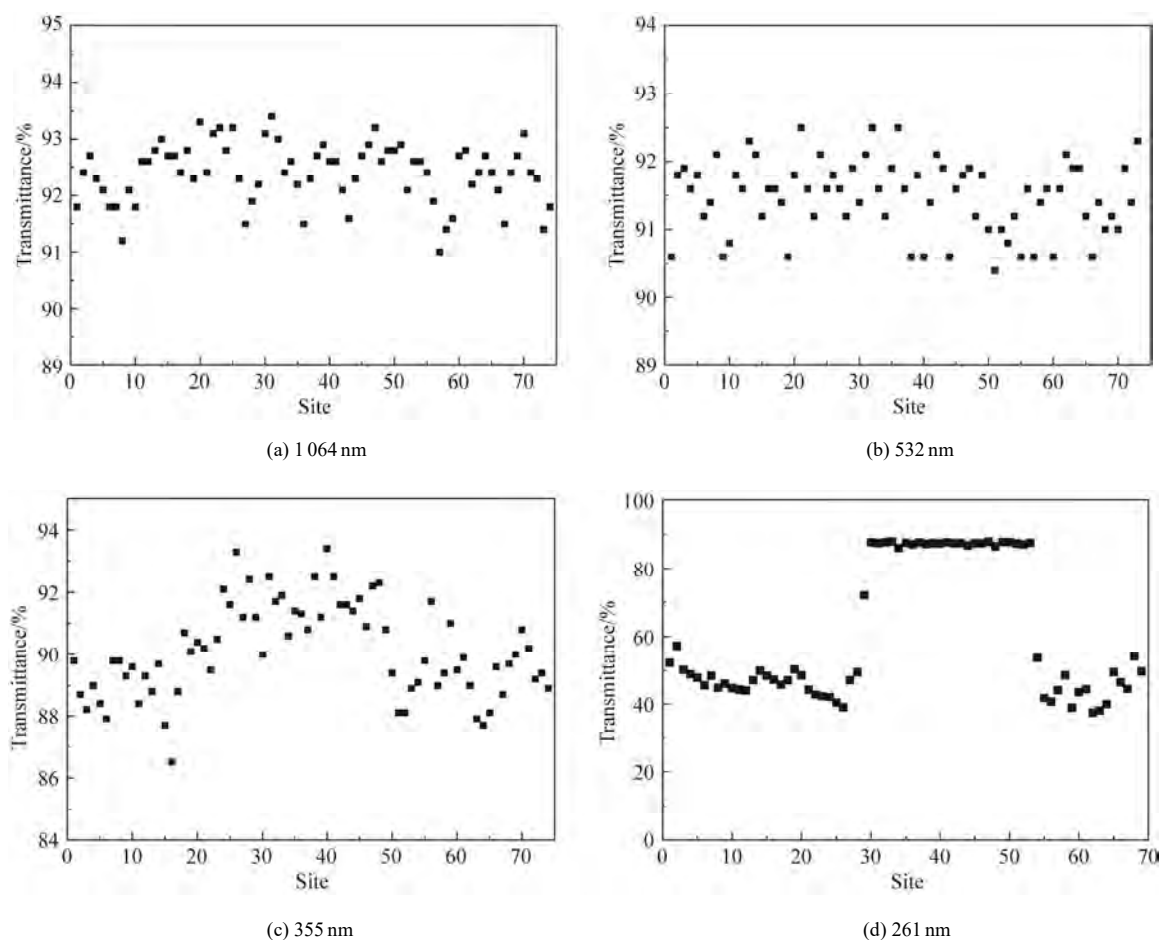


图 5 样品在不同波长下的透过率均匀性

Fig. 5 Transmittance homogeneity of sample at different wavelength

2.2 氧含量均匀性

Raman 光谱技术是一种可以无损、快捷且不需要对样品进行前处理的定性定量分析手段。LLNL 实验室^[21]曾提出, PO_4 基团的 Raman 振动峰峰位 R 随氧含量的变化呈线性关系:

$$D = -2.684\text{cm} \times R + 2452.6 \quad (1)$$

其中: D 为晶体氧含量(%); R 为 PO_4 基团的 Raman 振动峰峰位(cm^{-1})。之后纪少华等^[22]提出, PO_4 基团的 Raman 振动峰峰位 R 随氧含量的变化满足线性方程:

$$D = -2.653\text{cm} \times R + 2422.1 \quad (2)$$

刘发付等^[23]为了避免由于仪器误差和最初氧含量标定方法不同造成的上述 2 式的较大差别, 通过线性拟合的办法得到如下公式:

$$D = 2.640 \times [v_1(\text{KDP}) - v_1(\text{DKDP})] \quad (3)$$

式中: $v_1(\text{KDP})$ 和 $v_1(\text{DKDP})$ 分别为 KDP 和 DKDP 晶体的 PO_4 基团的 Raman 振动峰位。因此, Raman 光谱测试成为一种可以对 DKDP 晶体氧含量的定性定量分析的有效手段。

测试前先用单晶 Si 片的一级 Raman 峰(520.7cm^{-1})对 Raman 光谱仪进行校准。采用 Mapping 扫描模式, 对样品沿图 2 所示方向逐点扫描, 相邻采样点间隔 2 mm。为了避免 H-D 交换的影响, Raman 激光聚焦在晶体上表面下 100 μm 处。由于 v_1 振动峰 $[\text{P}(\text{O}_{\text{H/D}})_2]$ 面内伸缩对称振动, 完全对称]峰位与氧含

量近似呈线性变化, 所以重点关注 $835.0\sim 1\,000.0\text{cm}^{-1}$ 处的 Raman 光谱, 从而通过拟合计算得到晶体氧含量的分布。高氧 DKDP 晶体样品的 mapping Raman 光谱如图 6 所示, 36 个采样点的 Raman 光谱谱线高度重合, 说明在采样范围内晶体氧含量均匀性较好。为精确计算晶体氧含量, 对 Raman 光谱 v_1 振动峰峰位进行拟合, 并按照式(3)进行计算, 得到晶体各位置的氧含量, 如图 7 所示。36 个测试点的氧含量分布很集中, 氧含量分布在 94.27%~95.41%, 排除掉个别奇异点的影响, 最大偏差约为 0.69%。由于 Raman 光谱技术本身对较高氧含量晶体的微小的晶体氧含量变化并不敏感, 实际晶体氧含量差异应该更小。结合图 6 的 Raman 光谱可知, 样品氧含量分布均匀, 整体来看, 锥区略高于柱区。仅考虑氧含量均匀性, 锥面区和柱面区的氧含量细微差异对大口径高氧 DKDP 晶体的应用影响不大, 用于制作小口径电光开关器件时, 锥面区和柱面区均可以取样, 以提高晶体利用率。由于快速生长晶体恢复区占比较小, 晶体利用率高于传统慢长晶体; 另一方面, 快速生长可大幅缩短生长周期, 实现小口径电光开关器件的高效、低成本制备, 具有广泛的应用前景。

2.3 结晶质量均匀性

为了评价 DKDP 晶体的水平方向上的结晶质量均匀性, 沿图 2 所示方向取点对样品(004)面进行摇

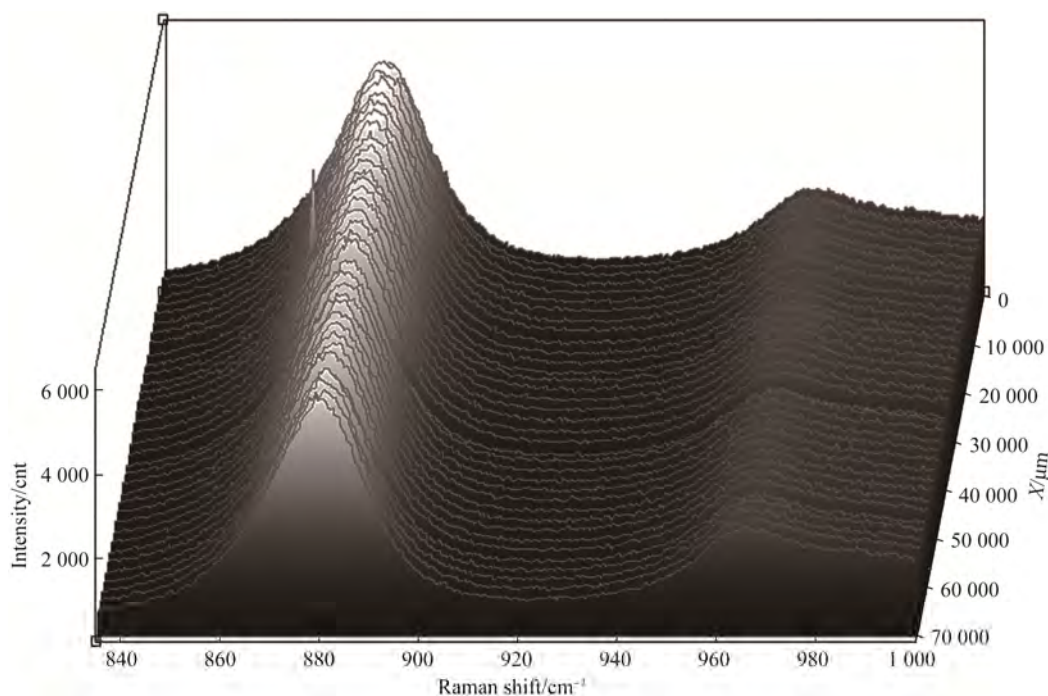


图6 DKDP 晶体逐点扫描 Raman 光谱

Fig. 6 Raman spectra of DKDP crystal measured by mapping mode

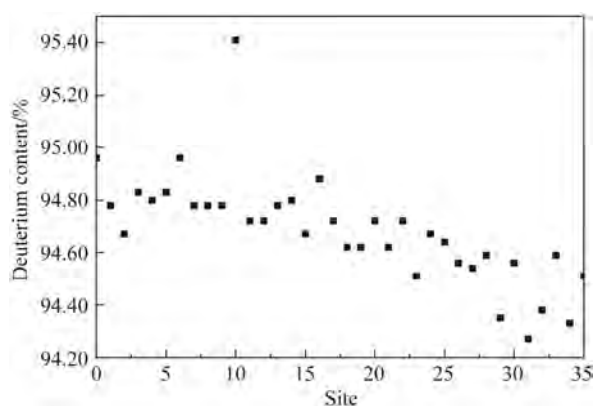


图 7 晶体不同位置的氘含量统计

Fig. 7 Deuterium content at different locations of DKDP crystal

摆曲线测试, 测量范围自晶体边缘至晶体中心, 相邻数据点间隔 2 mm。样品的摇摆曲线光谱经拟合所得的半峰宽(FWHM)统计如图 8 所示。由图 8 可以看出, 沿水平方向上, 半峰宽的分布范围为 19"~27", 变化不大, 半峰宽整体较小, 说明晶体在水平方向上结晶质量高, 结晶均匀性良好。距晶体边缘 0~10 mm 范围内, 属于典型柱面区; 10~25 mm 范围内由于接近锥柱交界线, 测量时 X 射线(光斑面积约 10 mm×1 mm)与锥柱交界线斜交, 并同时覆盖部分柱面区和部分锥面区, 造成晶体半峰宽波动; 25 mm 至晶体中心点范围内属于典型锥面区。摇摆曲线测得的锥面区和柱面区范围与 261 nm 紫外透过光谱所测的范围基本一致, 但透过光谱由于光斑面积小, 更适于锥柱交界的精确测量。另外, 样品锥面区的半峰宽整体偏小, 说明锥面区结晶度略好于柱面区, 推测造成这种差异的原因是柱面区较锥面区更易吸附 3 价金属杂质, 这也与透过光谱的结果所吻合。

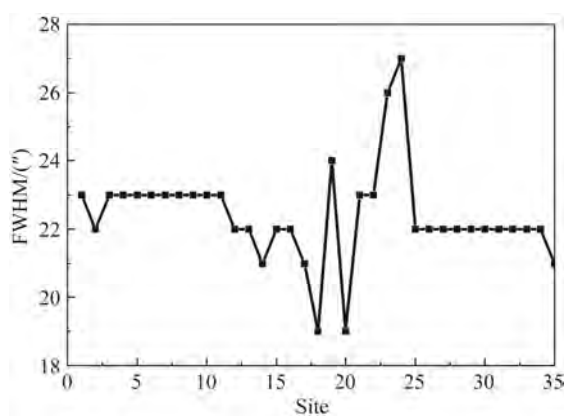


图 8 不同位置(004)晶面摇摆曲线半峰宽统计

Fig. 8 FWHM of (004) crystallographic plane rocking curve measured along horizontal direction

3 结论

采用点籽晶快速生长法生长了中等口径高氘 DKDP 晶体, 并对晶体性能的均匀性进行了系统研究。透过光谱测试表明, 在 1064 nm 和 532 nm 波长处, 平均透过率较高, 晶体锥柱区透过率均匀性良好, 锥、柱区均可应用于制作电光开关器件和 2 倍频器件; 在 355 nm 波长处, 锥柱区透过率出现从柱面区向锥面区逐渐升高的趋势, 最大偏差约为 7.0%, 晶体透过均匀性变差, 用作 3 倍频器件时需要根据应用情况谨慎选择取样范围, 避免额外的光损耗; 在 261 nm 波长处, 锥、柱区透过差异明显, 柱面区表现出强烈的线性吸收, 已不能应用于制作 4 倍频器件, 只能从锥区取样。Raman 光谱测试表明, 晶体在水平方向上的氘含量分布均匀, 氘含量细微差异对快长 DKDP 晶体的应用影响不大; 摇摆曲线测试结果可知, 晶体整体结晶质量高, 结晶均匀性良好。以上结论指明了未来大尺寸晶体快速生长的发展方向, 并可以为快长 DKDP 晶体的选用提供参考。

参考文献:

- [1] CAI D T, WANG M X, ZHANG L S, et al. Third-harmonic-generation nonlinear absorption coefficient of 70% deuterated DKDP crystal[J]. Opt Mater Express, OME, 2017, 7(12): 4386–4394.
- [2] 褚宏伟. 提高 DKDP 普克尔盒电光调 Q 激光特性研究[D]. 济南: 山东大学, .
CHU Hongwei. Study on improving the characteristics of DKDP Pockey box electro-optic q-switched laser (in Chinese, dissertation). Jinan: Shandong University, .
- [3] CAI X M, LIN X Q, LI G H, et al. Rapid growth and properties of large-aperture 98%-deuterated DKDP crystals[J]. High Pow Laser Sci Eng, 2019, 7: e46.
- [4] WANG D L, LI T B, WANG S L, et al. Study on nonlinear refractive properties of KDP and DKDP crystals[J]. RSC Adv, 2016, 6(18): 14490–14495.
- [5] WANG D L, LIU G X, SHEN C Y, et al. Experiment and numerical simulation of the influence mechanism of kinetic factors on rapid growth of KDP crystal[J]. Ceram Int, 2020, 46(1): 538–544.
- [6] 苏根博, 曾金波, 贺友平, 等. 大截面 KDP 晶体在激光核聚变研究中的应用[J]. 硅酸盐学报, 1997, 25(6): 717–719.
SU Genbo, ZENG Jinbo, HE Youping, et al. J Chin Ceram Soc, 1997, 25(6): 717–719.
- [7] 尚辉. 激光器 DKDP 开关晶体电光性能的研究报告[D]. 济南: 山东大学, .
SHANG Hui. Research report on electro-optical properties of laser DKDP switching crystal[D]. Jinan: Shandong University, .
- [8] 孙玉平. 高质量 DKDP 晶体生长及其电光性质研究[D]. 北京: 北京工业大学, .
SUN Yuping. Study on growth and electro-optical properties of high quality DKDP crystal (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing

- University of Technology, .
- [9] ZHANG L S, YU G W, ZHOU H L, et al. Study on rapid growth of 98% deuterated potassium dihydrogen phosphate (DKDP) crystals[J]. *J Cryst Growth*, 2014, 401: 190–194.
- [10] BAYRAMIAN A, ACEVES S, ANKLAM T, et al. Compact, efficient laser systems required for laser inertial fusion energy[J]. *Fusion Sci Technol*, 2011, 60(1): 28–48.
- [11] 朱胜军, 王圣来, 刘光霞, 等. KDP 晶体快速生长溶液的稳定性研究[J]. *人工晶体学报*, 2013, 42(3): 388–391.
ZHU Shengjun, WANG Shenglai, LIU Guangxia, et al. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 2013, 42(3): 388–391.
- [12] 王希敏, 许实, 张克从. ADP 晶体快速生长及其相关性能研究[J]. *人工晶体学报*, 1994, 23(1): 33–38.
WANG Ximin, XU Shi, ZHANG Kecong. *J Synth Cryst (in Chinese)*, 1994, 23(1): 33–38.
- [13] 孙绍涛, 季来林, 王正平, 等. 生长方法对 DKDP 晶体生长习性 & 光学性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(11): 1914–1918.
SUN Shaotao, JI Lailin, WANG Zhengping, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(11): 1914–1918.
- [14] JI S H, LI F Q, WANG F, et al. Homogeneity of rapid grown DKDP crystal[J]. *Opt Mater Express*, OME, 2014, 4(5): 997–1002.
- [15] ZHANG L S, ZHANG F, XU M X, et al. Noncritical phase matching fourth harmonic generation properties of KD(2)PO(4) crystals[J]. *Opt Express*, 2015, 23(18): 23401–23413.
- [16] CHAI X X, WANG F, FENG B, et al. Noncritical phase-matched fourth harmonic generation properties of traditional grown large-size DKDP crystal[J]. *Opt Commun*, 2017, 392: 162–166.
- [17] CHAI X X, WANG F, FENG B, et al. Deuterium homogeneity investigation of large-size DKDP crystal[J]. *Opt Mater Express*, OME, 2018, 8(5): 1193–1201.
- [18] 常新安, 臧和贵, 陈学安, 等. DKDP 晶体生长亚稳区的影响因素[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(8): 1070–1076.
CHANG Xin'an, ZANG Hegui, CHEN Xuean, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2007, 35(8): 1070–1076.
- [19] KANG T T, LAN J J, WANG D L, et al. Influences of Fe^{3+} ions on rapid growth and laser-induced nonlinear refraction of potassium dihydrogen phosphate crystal[J]. *Opt Mater*, 2020, 104: 109924.
- [20] ZAITSEVA N, CARMAN L. Rapid growth of KDP-type crystals[J]. *Prog Cryst Growth Charact Mater*, 2001, 43(1): 1–118.
- [21] HUSER T, HOLLARS C W, SIEKHAUS W J, et al. Characterization of proton exchange layer profiles in KD_2PO_4 crystals by micro-Raman spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*, 2004, 58(3): 349–351.
- [22] JI S H, TENG B, KONG W J, et al. The effect of supersaturation levels on the segregation coefficient of deuterium in $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ crystals using Raman spectroscopy[J]. *CrystEngComm*, 2016, 18(6): 971–976.
- [23] LIU F F, XU M X, LIU B A, et al. Determination of deuteration level of $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ crystal[J]. *Opt Mater Express*, OME, 2016, 6(7): 2221–2228.