

# The Effects of DKDP Surface Deliquescence on Its Mechanical Properties

Zhongkai He, Zhiqiang Cao, Qianru Yang

Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing  
Email: [msof@163.com](mailto:msof@163.com)

Received: May 8<sup>th</sup>, 2014; revised: June 2<sup>nd</sup>, 2014; accepted: June 10<sup>th</sup>, 2014

Copyright © 2014 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

This deliquesced surface of DKDP, deuterated potassium dihydrogen phosphate, was studied with microscopes Raman spectroscopy and Nano-indentation. Two Raman spectra were acquired at the surface of the specimen before and after it was deliquesced. Modulus and hardness were measured with Nano-indentation under 6 different loads. Discrete deliquesced spots were observed on the surface with an optical microscope. Results show that the Raman spectra, before and after deliquesced, are almost the same. No new products are created after deliquesced and it is not a chemical change. 6 Loads are 10 g, 20 g, 30 g, 40 g, 50 g and 60 g. The measured modulus and hardness vary with increased loads and their variation trends are nearly identical. Before 40 g, the modulus decreases with the load from 54.7 GPa to 46GPa (hardness from 1.95 GPa to 1.50 GPa). From 40 g to 60 g, the modulus raised up to 53 GPa again (hardness raised up to 1.67 GPa). Thus, the mechanical properties of the deliquesced surface have been modified.

## Keywords

DKDP, Deliquescence, Raman Spectroscopy, Nano-Indentation

---

# DKDP表面潮解对其机械性能影响的研究

何中凯, 曹志强, 杨倩茹

北京科技大学, 数理学院物理系, 北京  
Email: [msof@163.com](mailto:msof@163.com)

收稿日期: 2014年5月8日; 修回日期: 2014年6月2日; 录用日期: 2014年6月10日

## 摘要

本文采用显微拉曼光谱法和纳米压痕法对表面潮解后的磷酸二氘钾(DKDP)晶体进行了研究。光学显微镜下观察到样品表面出现大量微米级离散点状潮解区。拉曼光谱结果表明,潮解并未造成DKDP光谱的主要峰位发生改变。证明潮解过程并没有生成新的物质,不是化学反应。纳米压痕测试结果表明,荷载分别为10 g、20 g、30 g、40 g、50 g、60 g时,所测得的模量值和硬度值的变化趋势基本一致,在40 g模量随荷载增加从54.7 GPa下降至46 GPa(硬度从1.95 GPa下降至1.50 GPa),40 g以后随荷载增加模量上升至53 GPa(硬度上升至1.67 GPa),表明DKDP表面机械性能受到潮解影响。

## 关键词

DKDP, 潮解, 拉曼光谱, 纳米压痕

## 1. 引言

惯性约束核聚变(ICF)工程对未来解决人类能源短缺问题具有重要意义,高功率激光器则是该技术的核心设备[1]。对于高功率激光器,目前存在着其关键光学器件在强激光下容易损伤的问题,如激光频率转换晶体、窗口玻璃熔石英等[2]。虽然具有非线性光学特性的晶体比较多,但是目前能够满足激光损伤阈值和器件加工尺寸等多方面要求的晶体主要有磷酸二氢钾(KDP)和其氘化物磷酸二氘钾(DKDP)。在晶体生长液中以一定比例重水替换普通水,从而生长出部分或全部氢原子被氘原子替代的磷酸二氢钾晶体,它们统称为磷酸二氘钾[3]。DKDP的非线性光学特性要比KDP好,坑损阈值也更高,这也是研究开发DKDP的主要原因。不过生长DKDP的工艺更复杂,成本更高,这是目前主要矛盾所在。

激光作用时,大量能量加载到小片区域,高温高压会产生极大应力,机械强度小的材料更容易产生损伤[4]。对于DKDP,晶体内的空位、位错等体缺陷,以及生长过程中可能引入金属杂质元素等,都会破坏晶体结构的完整性使机械性能变差[5]。大块晶体加工成器件时,切割抛光等过程中会在表面残留划痕、坑点、微裂纹和污染物,这些也是弱化材料机械性能、降低器件损伤阈值的重要因素[6]。因此,晶体完整性、内部纯净度、表面光洁度影响了晶体表面机械性能等,成为决定激光损伤阈值的关键指标[7][8]。

KDP和DKDP的晶体结构有微小差别,它们具有一些相似的基本性质,例如材料脆软、易潮解、对温度变化敏感等。潮解是指部分盐类晶体能自发地吸收空气中的水分,造成原本固体的表面逐渐溶解,以至饱和。潮解使无色透明的晶体表面逐渐变的模糊雾化,还会使表面的机械强度受到影响[9][10]。本文将采用拉曼光谱和纳米压痕实验研究DKDP晶体表面的潮解现象,主要目的是探究潮解对晶体表层的机械性能的影响。

## 2. 实验

实验所用样品是掺氘量为98%的DKDP,样品为2 cm × 2 cm × 1 cm的块状晶体。样品在开放的室温环境下放置一段时间,使其在空气中自然潮解,观察到表面由无色透明状变为轻微灰白色雾状。为了验证潮解变化类型,在潮解前后分别在其表面测量拉曼光谱。样品潮解后,用纳米压痕(Nano-indentation)仪测量其表面在不同荷载下的模量和硬度,设置的荷载分别为10 g, 20 g, 30 g, 40 g, 50 g, 60 g,并且每一个荷载取3个点测量3次。为了避免不同晶向以及相邻测试点之间的影响,所有的测试点都取在样品的一个面上并且相邻两个测试点相距100 μm,而压痕尺寸通常为10~30 μm。

### 3. 结果与分析

#### 3.1. 拉曼光谱分析

潮解本质上是晶体表面物质吸收水分子之后发生了溶解，导致完好晶体结构被破坏，光学均匀性变差，所以透光性降低。拉曼光谱获取的是分子振动模的信息，与物质微观结构密切相关。当物质受到外界作用，如压力或变温，或发生了化学变化等，都会导致分子键的改变和振动模的变化，这些都可以在拉曼光谱上有所反应。

图 1 是潮解前后在样品表面所分别测得的拉曼光谱，可以看到，所有的峰形及峰位都没有变化[11]。300  $\text{cm}^{-1}$  左右的晶格振动模以及 900  $\text{cm}^{-1}$  左右的 PO4<sup>3-</sup> 内部键振动模都未移动，也没有新的峰产生。这说明虽然宏观上晶体结构被破坏，但是微观上晶体结构类型未变，也没有生成新的物质，潮解不是化学变化。DKDP 晶体表面吸收分子溶于水后，晶体有序性即被破坏；溶解饱和后，重新析出的小晶粒取向无序，于是形成了宏观上所见的灰白色雾化结果。

#### 3.2. 模量和硬度测试

用纳米压痕(Nano-indentation)法测量材料模量和硬度，将仪器微小的探针垂直压在材料表面，然后加以一定的荷载；当加压形变达到最大值时保持 20s，再卸去荷载。卸荷载时形变会有一些的恢复，大部分的形变会残留，因此该测试最后会在样品表面留下十多微米大小明显的压痕。图 2 是光学显微镜下观察到的探针在 DKDP 表面留下的三角锥形内凹压痕，其边长约为 30  $\mu\text{m}$ ，所加荷载为 60 g。压痕边缘清晰平整，没有挤压裂纹。探针挤压时表面，晶格内的原子位置发生偏移，于是产生形变；若挤压产生碎裂，能量被释放，测得的结果将会不准。另外，从图上可以看到视野内散布着其它深色点状物，此即为离散分布的潮解点，大小约几微米，大量的潮解点导致表面透光性变差。

加上荷载之后探针压入材料中，开始记录压入深度；当达到最大形变时，保持 20 s 后再卸载，此时过程中一直录深度，最后残留的形变量就是不可恢复形变。图 3 给出了 6 种荷载下测量过程中加卸载形变位移曲线。曲线上升阶段接近指数型，下降阶段则接近线性，6 条曲线最后残余的不可恢复形变均为其最大形变的 80% 左右。

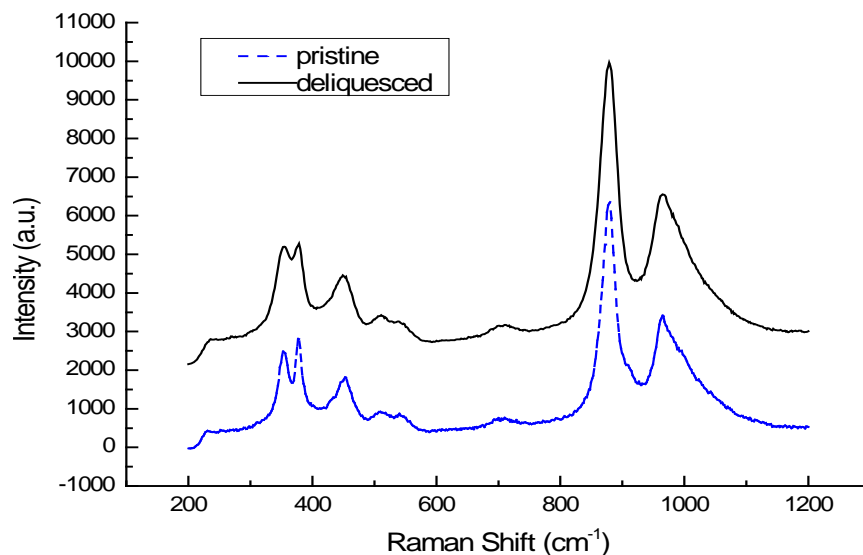


Figure 1. Raman spectra of pristine and deliquesced surface on DKDP

图 1. 潮解前后样品表面拉曼光谱

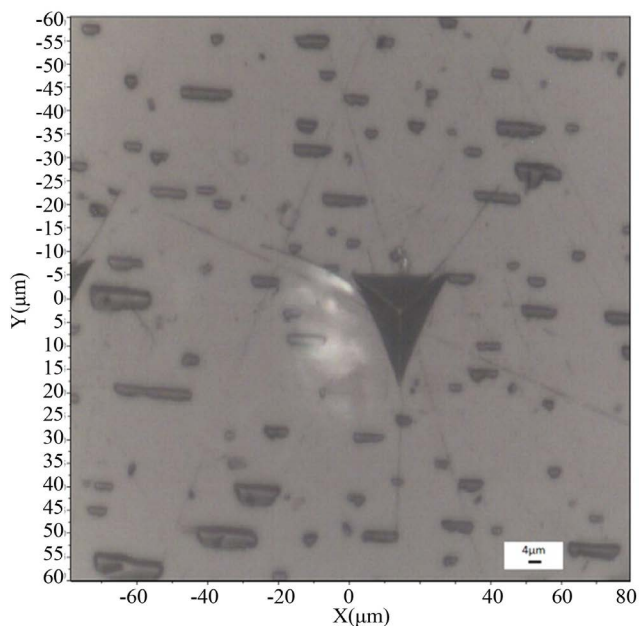


Figure 2. Optical microscope image of nano-indentation  
图 2. 光学显微镜下观察的探针压痕

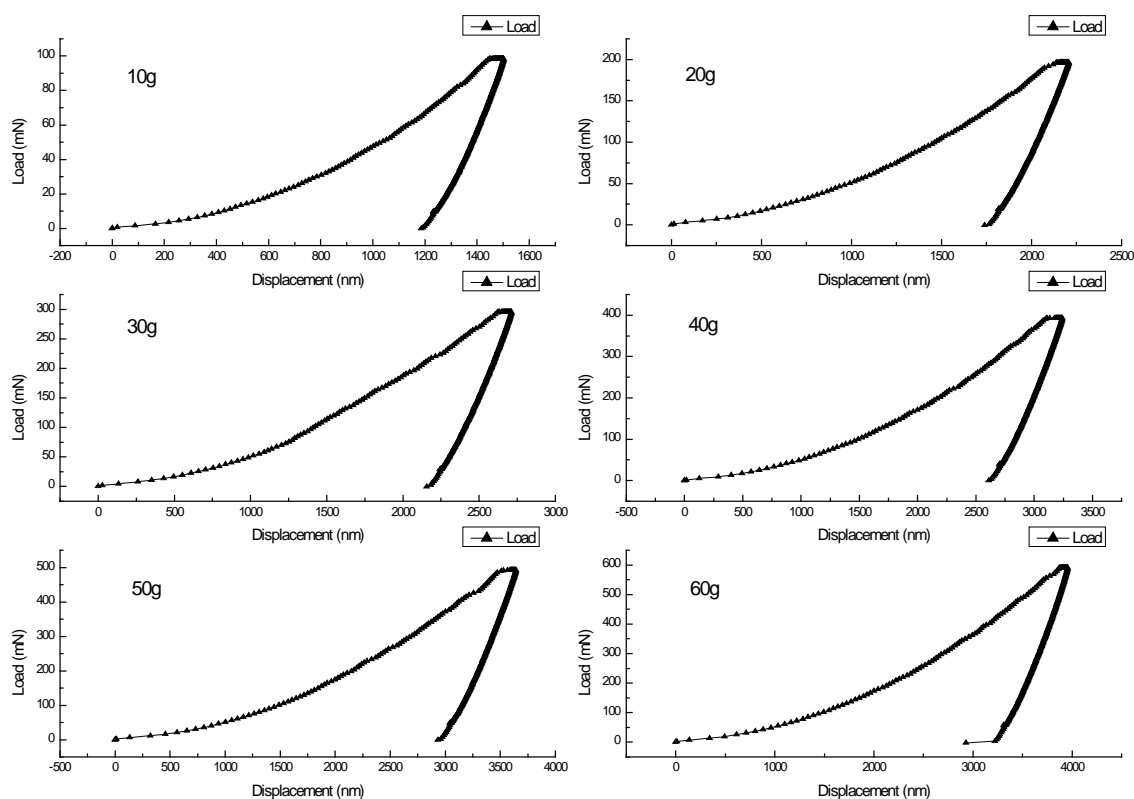


Figure 3. The load and unload displacement curves of nano-indentation under 6 different loads  
图 3. 6 种荷载下加卸载形变位移曲线

每一个荷载下 3 个测试点分别测得 3 个模量值和硬度值，系统自动取平均值作为该荷载下的测量值，并给出误差值。从图 4 可以看到，模量和硬度的变化趋势几乎完全一致；虽然在 30 g 荷载时其值略微有

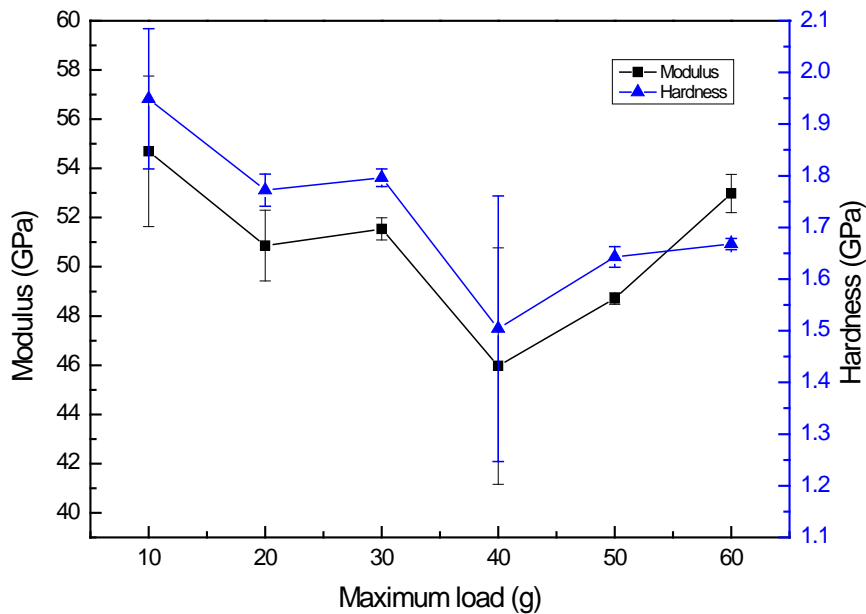


Figure 4. Variation of modulus and hardness with different loads

图 4. 模量和硬度与所加荷载之间的关系

回升,但在 10 g 到 40 g 之间模量和硬度值总体呈下降趋势,模量由 54.7 GPa 降低到 46 GPa,硬度由 1.95 GPa 下降到 1.5 GPa; 40 g 之后到 60 g 之间总体呈上升趋势,模量由 46 Pa 上升到 53 GPa,硬度由 1.5 GPa 上升到 1.67 GPa。

#### 4. 讨论

决定 DKDP 晶体材料模量和硬度关键因素是其晶体结构及化学键类型、键力强弱,因此模量和硬度具有各向异性,在各个晶面上的值有明显差异[12]。而对测量值有影响的主要是所加的荷载的大小,因为过大的荷载会在压痕区外围挤压产生裂纹和碎片。裂纹和碎片并不是测量模量和硬度所需要的连续形变,机械破损会使探针下方的应力得以释放,因此在测量时通常不采用导致压痕区破裂的荷载值[13]。

拉曼光谱已经证实 DKDP 表面的潮解并非化学变化,主要是盐类吸收空气中水分子导致溶解的过程。潮解以点状开始出现在完整的晶体表面,点内是溶解饱和后重新结晶的物质。这些潮解点破坏了表面晶体结构的长程有序性,大量散落的点聚集起来整体上使晶体透明度降低,并且模量和硬度变小[14]。导致潮解的水分来自于空气,因此在其影响下从表面往体内形成了具有一定厚度的机械弱化层,这是大量潮解点的集体效应[15]。探针压在弱化的表面上,随着荷载增加,测得的模量和硬度值会持续下降;当荷载增大到一定值之后,探针所压入的深度超过了弱化层的厚度,触及到了内部较硬的完好部分。此时表面弱化层的影响较小,因此所测得的模量和硬度值会出现反弹上升。这种变化趋势有助于揭示潮解对表面机械性能弱化的特性。因此对于像 DKDP 这样的易潮解的材料,做好其表面防护工作很重要,比如防潮解涂层等。

#### 5. 结论

(1)拉曼光谱分析表明,潮解前后光谱信息基本未变,没有新物质生成,即 DKDP 表面的潮解现象不是化学反应。

(2)纳米压痕测试显示,掺氘量 98% 的 DKDP 表面因潮解形成一定厚度的机械弱化层,当荷载增加到 40 g 时,探针压入深度超过弱化层影响后,测量到的模量和硬度等参数会由下降变为上升。

本研究从机械性能的角度证明了潮解过程的特性及其不良影响, 对于该类材料的加工过程和器件使用防护工作上具有重要的指导意义。

## 致 谢

本论文感谢国家自然科学基金(06108130)的支持。

## 参考文献 (References)

- [1] 徐至展 (1999) 惯性约束聚变. *自然杂志*, **1**, 7.
- [2] 张强勇, 刘德军, 王圣来, et al. (2009) KDP 晶体力学参数测试与分析. *人工晶体学报*, **6**, 9.
- [3] Liu, B., Hu, G., Zhao, Y., et al. (2013) Laser induced damage of DKDP crystals with different deuterated degrees. *Optics & Laser Technology*, **45**, 469-472.
- [4] Mingxia, Xu, Zhengping, Wang, et al. (2012) Effect of thermal conditioning on laser damage threshold of KDP crystal. *强激光与粒子束*, **5**, 5.
- [5] 刁立臣, 张克从, 常新安 (2002) KDP 晶体激光损伤阈值研究的新进展. *人工晶体学报*, **2**, 7.
- [6] Demos, S.G., De Mange, P., Negres, R.A., et al. (2010) Investigation of the electronic and physical properties of defect structures responsible for laser-induced damage in DKDP crystals. *Optics Express*, **18**, 17.
- [7] 孙云, 王圣来, 顾庆天, et al. (2011) 快速生长 KDP 晶体的显微硬度测试研究. *功能材料*, **42**, 4.
- [8] Tominagaa, Y., Kawahataa, Y. and Amob, Y. (2002) Hydrogen modes in KDPDKDP mixed crystals. *Solid State Communications*, **128**, 419-422.
- [9] 张艳珍, 孙洵, 蒋晓东, et al. (2006) KDP 晶体体缺陷和损伤的观测方法研究. *人工晶体学报*, **3**, 7.
- [10] Kim, J. and Sherman, W. (1987) Raman studies on potassium-ammonium dihydrogen phosphate systems [(KDP)<sub>1-x</sub>(ADP)<sub>x</sub>]. *Physical Review B*, **36**, 5651-5654.
- [11] Carr, C.W., Feit, M.D., Johnson, M.A., et al. (2006) Complex morphology of laser-induced bulk damage in K<sub>2</sub>H<sub>(2-x)</sub>D<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> crystals. *Applied Physics Letters*, **89**, 131901.
- [12] 曹先锁, 吴东江, 王奔, et al. (2008) KDP 晶体各向异性力学特性分析. *人工晶体学报*, **3**, 9.
- [13] Fang, T., Lambropoulos, J.C. (2000) Microhardness and indentation fracture of potassium dihydrogen phosphate (KDP). *Journal of the American Ceramic Society*, **85**, 174-178.
- [14] 王坤鹏, 张建秀, 房昌水, et al. (2006) 用第一性原理研究 K 空位对 KDP 晶体激光损伤的影响. *强激光与粒子束*, **4**, 583-586.
- [15] 庄欣欣, 谭奇光, 林翔, et al. (2001) KDP 晶体的杂质与光学性能分析. *强激光与粒子束*, **4**, 389-392.