

非线性光学新晶体——二溴三丙烯基硫脲合镉(ATCB)

袁多荣 张 罔 于文涛 许 东 陶绪堂 蒋民华

(山东大学晶体材料研究所 250100)

提要: 本文首次报道了一种非线性光学新材料——二溴三丙烯基硫脲合镉(化学式: $\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S})_3\text{Br}_2$, 简称 ATCB)晶体。介绍了采用降温法自水溶液中生长的过程。已生长出的单晶尺寸为 $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$ 。研究了 ATCB 单晶的性质。

关键词: 二溴三丙烯基硫脲合镉(ATCB)

A new nonlinear optical crystal——Tri-allylthiourea cadmium bromine (ATCB)

Yuan Duorong, Zhang Nan, Yu Wentao, Xu Dong, Tao Xutang, Jiang Minhua

(Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan)

Abstract: This paper reports for the first time a new crystal——Triallylthiourea cadmium bromine crystal ($\text{Cd}(\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_2\text{S})_3\text{Br}_2$, ATCB for short). The growth process of this crystal from aqueous solution by slowly cooling method is discussed. The ATCB single crystal with a size of $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}$ has been obtained and its properties have been studied.

Key words: Tri-allylthiourea cadmium bromine (ATCB)

近年来, 有机金属络合物晶体成为令人瞩目的新领域。基于无机畸变多面体与不对称共轭有机分子基团相结合的双重基元结构理论模型^[1]作指导, 我们已成功地探索出一些具有高倍频效率的有机金属络合物新晶体, 如 BTCC^[2], TSCCC^[3], ATCC^[4]。它们均具有较宽的透光波段及较高的非线性系数, 化学性能稳定, 机械强度高于有机晶体。

最近, 我们又发现了配体丙烯基硫脲与 CdBr_2 , HgCl_2 和 HgBr_2 络合新形成的配位络合物: 二溴三烯丙基硫脲合镉(或汞)和二氯三烯丙基硫脲合汞(分子通式为: $\text{M}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHCSNH}_2)_3\text{X}_2$, $\text{M}=\text{Cd}$ 、 Hg , $\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br)。它们的粉末倍频效应均强于脲素和 ATCC 晶体。本文主要报道二溴三烯丙基硫脲合镉(简称: ATCB)晶体的生长、结构和性能。

一、单晶生长

实验用的 ATCB 晶体原料为自己合成, 经重结晶、提纯后使用。溶剂水为去离子水, 电导率为 $2 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ 。调 pH 用的 HBr 酸为 AR 级

1.1 溶解度曲线的测定

采用平衡法测定了 ATCB 在水中的溶解度, 见图 1。数据用最小二乘法处理, 拟合曲线表达式为

$$C = 7.111 - 3.735 \times 10^{-1}t + 5.663 \times 10^{-3}t^2$$

其中, C 为重量溶解度, t 为温度, 范围为 $30 \sim 70^\circ\text{C}$ 。

此外, ATCB 还溶于乙醇、丙酮、甲酰胺等有机溶剂。

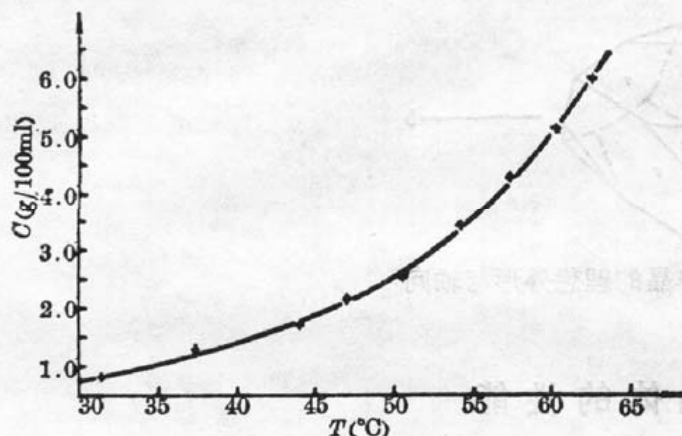


图 1 ATCB 晶体溶解度曲线

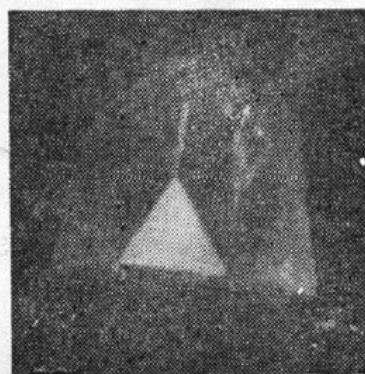


图 2 ATCB 晶体

1.2 ATCB 单晶的培养

由 ATCB 的溶解度曲线看出其溶解度随溶液的温度升高而增大, 故采用降温法从水溶液中培养。生长设备为改进型的 Holden 育晶槽、水银导电表和 JK-1 型双稳控温器控温。稳态控温精度为 $\pm 0.5\%^\circ\text{C}$ ^[5]。籽晶选择外形完整透明的自发结晶获得的小单晶。晶体生长的温度区间为 $60 \sim 45^\circ\text{C}$, 晶体转速为 30 rpm。沿着 (0001) 面平均法向生长速度为 $0.5 \sim 1 \text{ mm/day}$ 。在上述条件下, 目前已成功地生长出无色、透明、外形完整的单晶体, 尺寸为 $20 \times 20 \times 20 \text{ mm}^3$, 见图 2。

在晶体生长过程中发现, 当降温梯度过大时, 晶体易出现包裹体、雾状“云层”的缺陷, 致使晶体变得不透明。

TG 和 DSC 分析表明该晶体不含结晶水, 化学分析测得 ATCB 晶体中 Cd^{+2} 的含量为 18.05%, 与理论值 18.10% 符合得很好。

二、ATCB 晶体的结构与形态

采用四圆衍射仪测定其分子结构和晶体结构。所用单晶尺寸为 $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$ 。采用 $\theta \sim 2\theta$ 扫描方式, 可变扫描速度为 $4 \sim 29.3^\circ/\text{min}$, 扫描范围 10° , 在 $3^\circ < 2\theta < 45^\circ$ 范围内收集独立衍射点 1154 个, 其中 $I > 3\sigma$ 的可观察点 924 个, 相对参考反射对衍射强度作比例校正, 并用 ψ 扫描方式作经验吸收校正。

该晶体的分子结构式为 $\text{Cd}(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{NHCSNH}_2)_3\text{Br}_2$, 属三方晶系, 空间群为 R_{3c} , 与 ATCC 晶体同构形。

取六角坐标系, 晶胞参数为 $a = b = 1.16207(17) \text{ nm}$, $c = 2.85694(72) \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $Z = 6$, $D_o = 1.85 \text{ g/cm}^3$, $D_m = 1.82 \text{ g/cm}^3$, $V = 3352$, $F(1000) = 1824$ 。

我们用双圈测角仪标定了 3 ATCB 晶体的外形晶面. 用 X 射线定向仪标定了晶体各晶面与轴向. 图 3 为 ATCB 晶体的理想外形与轴向. ATCB 单晶常见的单形面为 $\{0001\}$ $\{1\bar{1}01\}$ 和 $\{22\bar{1}2\}$. $\{22\bar{1}2\}$ 为六方锥, 在 ATCB 晶体外形中没见出现.

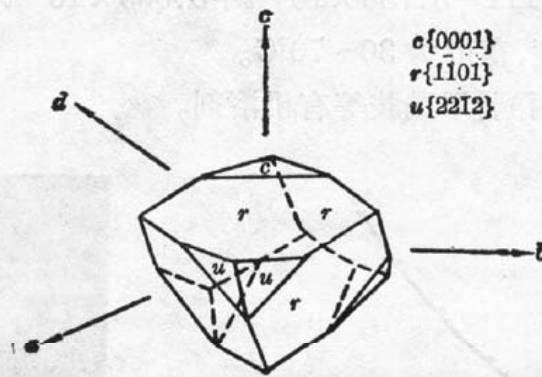


图 3 ATCB 单晶的理想外形与轴向

三、晶体的性能

室温下该晶体不潮解、不风化。MP 为 103°C , 257°C 前不分解。采用 71 型显微硬度计测得了 (0001) 和 $(0\bar{1}11)$ 面的显微硬度约为 13.5 和 16.5, 换算为莫氏硬度^[5]为 1.6 和 1.7, 没有发现明显的解理面。

图 4 为室温下的锥光干涉图, 入射光束平行于 c 轴, 图中一个光轴的出露点清晰可见, 说明室温下该单晶为单轴晶体。这与结构测定相一致。

采用 V 棱镜法测得该单晶在可见光波段范围的折射率, 并将实测数据作为实验点, 输入计算机, 用最小二乘法拟合出折射率色散公式, 从而得到了 $1.064\ \mu\text{m}$ 及 $0.532\ \mu\text{m}$ 处的主折射率 n_o 和 n_e 。结果表明该晶体为负光性。

折射率色散公式为 $N^2 = A + B/(\lambda^2 - C) - D\lambda^2$ 。对 n_o 有 $A=2.7711$, $B=0.07574$, $C=-0.01204$, $D=-0.1063$; 对 n_e 有 $A=2.4121$, $B=0.1903$, $C=-0.2237$, $D=-0.2203$ 。

实验数据和拟合结果均列入表 1, 从中看出拟合结果比较理想。

图 5 是用光谱仪测定的 ATCB 单晶的透光曲线。晶片厚度 3 mm, 沿晶体 $[0\bar{1}11]$ 方向通光, 通光表面仅用机械抛光, 没镀增透膜。从图 5 看出该晶体在 $0.28\sim 2.00\ \mu\text{m}$ 范围透过率在 10% 以上, 在 $0.3\sim 1.50\ \mu\text{m}$ 范围, 透过率在 55% 以上。

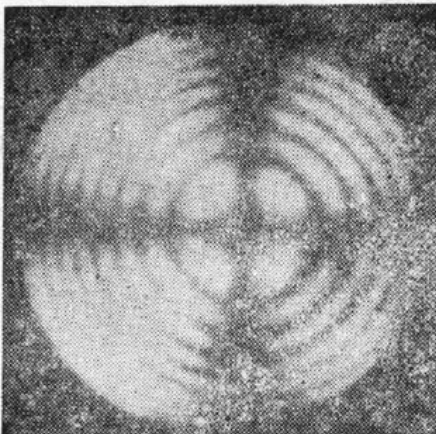


图 4 ATCB 单晶锥光图

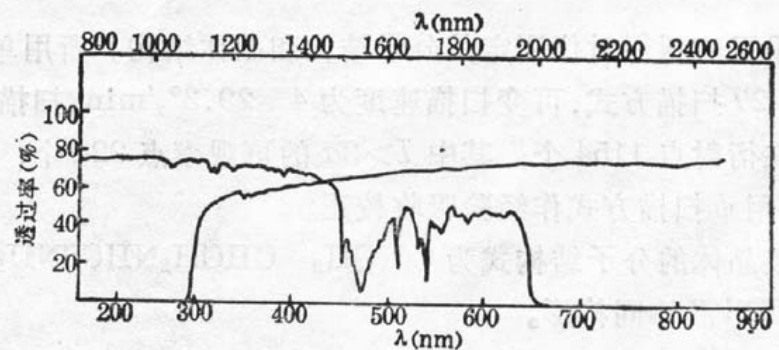


图 5 ATCB 晶体的透光曲线

表 1 ATCB 晶体的折射率(25°C)

波长(μm)	N_o		N_c	
	测量值	计算值	测量值	计算值
0.5461	1.7793	1.7794		
0.5016	1.7569	1.7564		
0.5461	1.7449	1.7455	1.6859	1.6858
0.5875	1.7376	1.7377	1.6800	1.6800
0.5893	1.7373	1.7375	1.6798	1.6798
0.6562	1.7292	1.7285	1.6724	1.6726
0.6678	1.7274	1.7274	1.6718	1.6716
0.7065	1.7237	1.7240	1.6689	1.6689
0.532		1.7486		1.6882
1.064		1.7198		1.6739

采用 Nd:YAG 激光器进行粉末倍频实验, 晶体粉末粒度为 $70\sim 150\mu\text{m}$ 。实验表明, ATCB 的粉末倍频强度为脲素的 1.5 倍, 为 KDP 晶体的 12.5 倍, 可见该晶体是一种很有前途的非线性光学材料。

晶体的 TG、DSC 数据及透光曲线由本所杨兆荷同志测定, 化学分析数据由本校化学系范锦鸾同志提供。本所祁建平同志在晶体测量和计算中, 孙所英同志在晶体加工中给予了帮助。在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 许东, 蒋民华 *et al.*, 人工晶体, **16**, 1(1987)
- 2 邢光形, 蒋民华 *et al.*, 中国激光, **14**(5), 302(1987)
- 3 陶绪堂, 蒋民华 *et al.*, 科学通报, **16**, 1234(1987)
- 4 许东 *et al.*, 科学通报, 待发表
- 5 彭世继, 袁多荣 *et al.*, 山东大学学报, (3, 4), 66(1979)