

## 一水甲酸锂单晶的培养

林景臻 张君贤 张贞柯 关铁堂 林树坤

(化学化工系)

### 摘 要

用水溶液降温法生长了光学优质的一水甲酸锂大单晶, 尺寸约为 $3.5\text{cm} \times 4\text{cm} \times 5\text{cm}$ , 给出了一甲酸锂单晶体透光率和二次谐波相位匹配的实验结果。

### 引 言

十九世纪中期人们就得到了一水甲酸锂( $\text{HCOOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )晶体(以下简称为 LFM), 并对其晶体性质, 如比重、面角间的关系、轴长比、晶系等进行过研究<sup>[1]</sup>。直到本世纪70年代, 当 S. Singh 及其同事<sup>[2]</sup>发现了一水甲酸锂晶体优良的非线性光学性质, 才引起了国内外有关人员高度的重视。<sup>[3,4]</sup>

LFM 属斜方晶系, 点群为  $C_{2v} - \text{mm}2$ , 空间群为  $\text{Pbn}$ <sup>[5]</sup>。单胞分子数等于 4, 晶体密度为 1.487 克/毫升。

LFM 是一种无色、无臭、无毒的盐, 晶体在湿度较大的空气中易潮解, 在  $81^\circ\text{C}$  时失去结晶水, 在新鲜硅胶干燥器中晶体表面易脱水呈白色。LFM 易溶于水, 溶解度随温度升高而增大, 单晶可用水溶液降温法培养。

LFM 单晶在激光技术上使用<sup>[2]</sup>, 其优点是在波长范围  $0.25 - 1.2\mu\text{m}$  之间是透明的, 损伤阈值高。对  $1.064\mu\text{m}$  基波转变为  $0.532\mu\text{m}$  时, 几种常用的由水溶液生长的晶体的倍频效率如下:

$$\text{P}_{24}^{24}(\text{LFM}) : \text{P}_{11}^{11}(\text{LiIO}_3) : \text{P}_{33}^{33}(\text{HIO}_3) : \text{P}_{36}^{36}(\text{KOP}) = 20 : 10 : 4 : 1$$

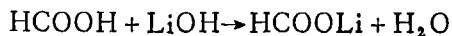
可见, 一水甲酸锂晶体的倍频效率相当于碘酸锂晶体的两倍, 碘酸的五倍, 磷酸二氢钾的 20 倍。目前已培养出尺寸为  $36 \times 41 \times 51(\text{mm}^3)$  的大晶体。

### LFM 药品的合成<sup>[6]</sup>

使用天津化学试剂厂生产的分析纯氢氧化锂、北京化工厂生产的分析纯甲酸、二次蒸馏

本文 1982 年 12 月 10 日收到。

水为原料。按氢氧化锂和甲酸等分子中和反应生成甲酸锂的化学反应式：

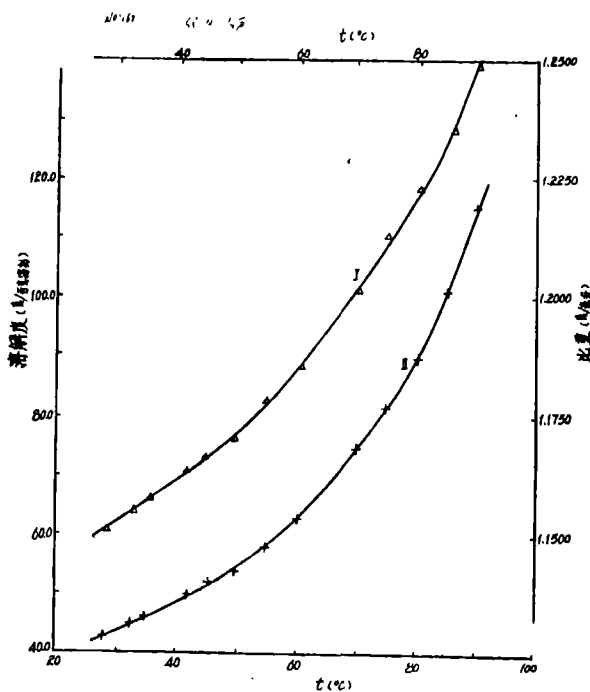


配成相应的溶液进行反应。溶液经浓缩、冷却、抽滤得到白色针状LFM固体，为了提高LFM的纯度，只取理论产率中先结晶出的85%左右作为粗产品。粗产品重结晶一次，只取先结晶出来的80%作为产品，产品经70℃烘干6小时。

### LFM溶解度的测定

用重量法测定LFM的溶解度<sup>[7]</sup>。在溶解度测定管里放入适量的晶体，加入一定量的水，然后把测定管安装在恒温槽上，在指定的温度下搅拌溶液数小时，停止搅拌，让溶液澄清，用玻璃波美比重计测定溶液的比重。继续搅拌溶液两小时，再测一次溶液的比重，重复上述操作，直至前后连续三次测定的比重值完全一致，就认为在该温度下溶液达到饱和。用移液管吸取适量的饱和溶液迅速地转移到烘干恒重的称量瓶中，待冷至室温时准确称量，然后将样品置于红外线快速干燥箱中烘干，使溶剂和结晶水完全蒸发，恒重后，计算该样品的溶解度。不同温度下测定的数据列在表1中。

按表1的数据绘出了溶解度~温度曲线(图I-1)，比重~温度曲线(图I-2)，应用这两根曲线配制饱和溶液培养晶体就很方便。



(图I)：一水甲酸锂晶体的溶解度~温度曲线。  
一水甲酸锂晶体的比重~温度曲线。

表 1. LFM的溶解度数据

序号	温度 (℃)	比重 (克/毫升)	溶液重 (克)	溶质重 (克)	溶剂重 (克)	溶解度 (克/100克 溶剂)	平均溶解度 (克/100克溶剂)
1	28.05	1.1510	5.7162	1.7115	4.0047	42.74	42.76
			5.6957	1.7056	3.9961	42.74	
			5.6742	1.7001	3.9741	42.80	
2	32.55	1.1552	5.7438	1.7777	3.9661	44.82	44.83
			4.6177	1.4296	3.1881	44.84	
3	35.05	1.1570	5.6646	1.7848	3.8768	46.04	46.09
			5.6904	1.7963	3.8941	46.12	
			5.6981	1.9977	3.9004	46.09	
4	42.05	1.1639	5.4872	1.8386	3.6585	49.98	49.84
			4.1094	1.3643	2.7451	49.70	
5	45.50	1.1665	5.7684	1.9719	3.7965	51.94	51.91
			5.6328	1.9227	3.7101	51.82	
			5.7356	1.9614	3.7742	51.97	
6	50.00	1.1702	3.0603	1.0776	1.9827	54.35	54.35
			4.8733	1.7157	3.1576	54.34	
7	55.15	1.1786	5.6667	2.0947	3.572	58.64	58.70
			5.8273	2.1569	3.6704	57.76	
8	60.25	1.1855	10.1007	3.9015	6.1992	62.94	63.00
			8.0028	3.0945	4.9083	63.04	
			10.6897	3.8924	6.1773	63.01	
9	70.15	1.2015	5.7714	3.4561	3.3153	74.68	74.59
			5.5837	2.3839	3.1998	74.56	
			5.6337	2.4048	3.2289	74.48	
10	75.15	1.2130	5.8953	2.6427	3.2524	81.26	81.29
			5.6141	2.5169	3.0972	81.26	
			5.8740	2.6351	3.2389	81.36	
11	80.15	1.2225	5.5411	2.6203	2.9208	89.71	89.78
			5.6136	2.9534	2.9602	89.64	
			5.2969	2.5082	2.7887	89.94	
12	85.55	1.2355	4.9384	2.4883	2.4567	101.55	101.39
			5.3069	2.6727	2.6342	101.46	
			4.8879	2.4580	2.4299	101.16	
13	90.00	1.2500	5.4530	2.9208	2.5322	115.35	115.22
			5.5440	2.9664	2.5776	115.08	

### 晶体的培养

用pH = 4.0 - 8.5的溶液进行晶体培养试验,都能培养出宏观无缺陷的单晶。但是甲酸锂的溶解度随pH值下降而下降,偏酸性愈大,溶液的稳定性明显变差,这可能由于在培养晶体过程中甲酸的易挥发性引起溶液酸度不断改变所致,因此一般用纯态甲酸锂(或且接近中性溶液,按照溶解度—温度曲线配成培养溶液。根据晶体培养实践得出,培养温度选择50—30℃区间较为适合。培养液经抽滤,用吊晶法测定饱和点。测好饱和点后,提高溶液温度10℃以上过

热处理12小时,目的是充分地把缸壁上的爬晶用蒸汽冲洗掉,并把溶液中可能存在的晶芽溶解。缓冷至饱和点,恒温数小时后下种。

籽晶的好坏对培养的单晶质量影响很大,培养出来晶体的形状一般都与籽晶相似。采用山晶芽开始进行第二轮培养后,选择完全透明无缺陷的小晶体( $\sim 2\text{mm} \times 2\text{mm} \times 4\text{mm}$ )作为点晶种(籽晶)用。也用过垂直于C轴的切片作为籽晶,它与点晶种比较易形成母液包藏等宏观缺陷,因此通常是将点晶种四粒用万能胶粘在籽晶杆的特制有机板上,作为籽晶,凉干24小时后进行预热,然后下种。

甲酸锂溶液的介稳区较宽,而晶体生长的所谓“生长区”却较窄。因此下种后发现晶体开始生长时必须减少每日的降温量,才能维持正常生长。如果日降温量降得太少,晶体又不生长。因此恰当地控制降温量,即控制晶体生长过程中溶液的过饱和度是至关重要的。

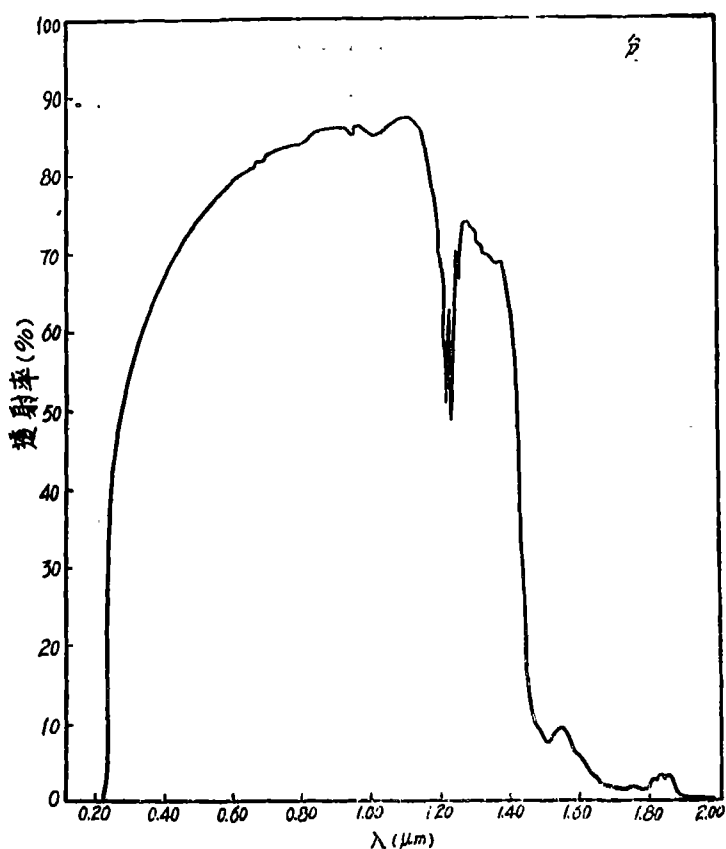
甲酸锂饱和溶液粘度较大,当籽晶转速较慢时,溶液纵向浓度梯度较大,当籽晶转速大于30转/分时,纵向浓度梯度趋于消失,晶体生长比较正常。溶液粘度大,溶质离子扩散速度慢,由溶液中离子输运到晶面的速度决定着晶面的生长速度,由此可见甲酸锂的生长机制是决定于扩散机制的。从这里也可以解释为什么介稳区较宽而“生长区”较窄的道理。

在纯态溶液中,生长温度在 $50^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$ 之间,甲酸锂单晶的锥面生长速度比柱面快四倍左右,因此选择匀称的杆状点晶种比较合适。

甲酸锂晶体的宏观缺陷,主要是母液包藏与添品。晶面上一出现“白雾”(轻微的母液包藏),可能会在“白雾上面又长一层透明层后,再长一层“白雾”,沿着c轴夹层式地生长,使培养工作无法进行下去。晶体一出现母液包藏,其生长速度可提高数倍。

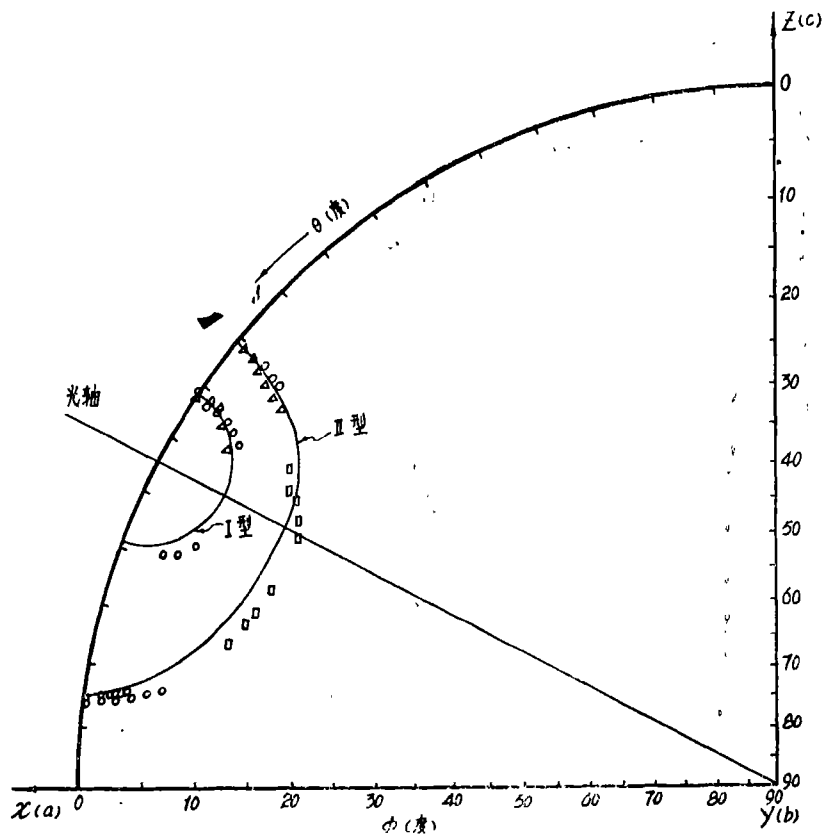
### LFM晶体的光学性质

采用岛津分光光度计在 $0.20\mu\text{m}$ 到 $2.00\mu\text{m}$ 波长范围内,测定了一水甲酸锂晶体的透射率(图II)。晶片厚度为 $3.6\text{mm}$ 。由曲线可见该晶体在近紫外范围的透射率比较高。测定的结果同国外文献上发表的结果是一致的。[2]



(图II):一水甲酸锂单晶体透射率与波长的关系

加工了三块一水甲酸锂倍频晶体( $\theta=82^\circ, \varphi=0^\circ; \theta=50^\circ 20', \varphi=0^\circ; \theta=70^\circ, \phi=13^\circ 55'$ ), 在室温下, 使用Nd<sup>3+</sup>: YAG脉冲调Q激光器的1.064 $\mu\text{m}$ 激光输出作基波, 进行二次谐波的I型和II型相位匹配试验。共得到44个试验点(见图III)。



(图III): 一水甲酸锂单晶体二次谐波的I型和II型相位匹配情况。

初步倍频试验结果是:

(1) 打出了绿光。光斑形状较好, 不发生畸变。

(2) 倍频效率比碘酸锂高, 试验用3.6mm厚度的一水甲酸锂晶体与一块厚度为10mm的碘酸锂晶体进行比较, 打出的倍频激光亮度相当, 估计能量为10毫焦耳。由于二次谐波效率同晶体厚度平方成正比(在未饱和时)可见一水甲酸锂的倍频效率比碘酸锂高得多。

(3) 通过一套调整入射角 $\theta$ 、 $\varphi$ 的装置明显地看到相位匹配和相位失配的情况。证明了由电子计算机计算<sup>[8]</sup>所得的相位匹配曲线(见图III中实线)是正确的。

综合初步倍频实验结果可以认为: LFM是一种很好的非线性光学材料, 它的非线性系数大, 透紫外性好, 损伤阈值高, 预期在倍频技术、混频技术、参量振荡等方面会有许有应用。

单晶体的透射率、倍频试验由上海交通大学谢绳武老师帮助测试, 特此志谢。

### 参 考 文 献

- [1] Groth P., *Chemische Krystallographie*, V3, 12(1910)。
- [2] Singh S., Bonner W. A., Potopowicz J.R., and Van Uitert L.G., *Appl. Phys. Letters*, V17, 292(1970)。
- [3] Александровский А.Л., Израиленко А.Н., Рашкович Л.Н., *Квантовая Электроника*, V 1, 1261 (1974) 。
- [4] 宋常立, 《激光与光学》(2), 20, (1979)。
- [5] Thoman J.Q., Tellgren R., and Almres J., *Acta Cryst.*, V31, 1946 (1975)。
- [6] Б.Н.柯岗著《锂及其应用》中国工业出版社(1966)。
- [7] Mullin, J.W., *Crystallization*, Butterworth(1971)。
- [8] 谢绳武、郭嘉荣、赵家驱, 上海交通大学学报, N1, 37(1982)。

## THE CRYSTAL GROWTH OF LITHIUM FORMATE MONOHYDRATE

Lin Jingzhen, Zhang Junzian, Zhang Zhenke,  
Guan Tietang and Lin Shukun

### Abstract

Large single crystals of lithium formate monohydrate of good optical quality and of about 3.5cm×4cm×5cm in dimensions were grown by means of aqueous solution cooling method in a temperature-controlled container. The experimental result of the optical transmittance of lithium formate monohydrate and the second-harmonic phase matching also reported.