

## 紫外倍频晶体硫氰酸汞镉的生长习性与形成机理研究

姜雪宁 袁多荣\* 许东 吕孟凯  
郭世义 于文涛 张光辉 方奇

(山东大学晶体材料研究所 济南 250100)

**摘要** 从结晶化学角度出发,研究了硫氰酸汞镉(简称为 CMTC)结构中的基本结构单元即  $\text{HgS}_4$  和  $\text{CdN}_4$  的结晶方位与晶体各族晶面间的对应关系.在对 CMTC 的生长溶液结构测定和推理基础上,提出该晶体生长基元的结构形式和生长基元向各族晶面上堆积的规律,进而讨论了该晶体生长习性的形成机理.实验发现,CMTC 的生长溶液中存在着与晶体结构中相同的基团即阴离子多面体生长基元,随着生长条件的变化,生长基元的维度有所不同,不同维度的生长基元往各族晶面上的堆积速率也发生相应改变,从而解释了 CMTC 的生长习性和晶体形貌的多变性.

**关键词** 硫氰酸汞镉晶体,溶液结构,生长基元,生长习性

## Growth Habits and Mechanism of Cadmium Mercury Thiocyanate Crystal for Laser Diode Frequency Doubling

JIANG Xue - Ning YUAN Duo - Rong\* XU Dong LU Meng - Kai  
GUO Shi - Yi YU Wen - Tao ZHANG Guang - Hui FANG Qi

(State Key Laboratory of Crystal Materials, Institute of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, 250100)

**Abstract** Growth habits of cadmium mercury thiocyanate crystal (CMTC) in solutions and the relation between its structure and morphology have been studied. On the basis of the structural investigation of CMTC growing solution, the growth units of CMTC crystal  $\text{HgS}_4$  and  $\text{CdN}_4$  tetrahedra, which have the same coordination polyhedron structures as the anion groups in the crystal lattice, are proposed. The growth mechanisms of various morphologies of CMTC crystal are well explained.

**Keywords** cadmium mercury thiocyanate crystal (CMTC), solution structure, growth units, crystal habit and morphology

硫氰酸汞镉晶体(简称 CMTC)是在分子工程方法和双重基元理论上研制成功的一种新型高效非线性光学晶体材料.该晶体具有良好的机械性能,化学稳定性,较大的折射率和较宽的透光波段,在 380~2300 nm 范围内透明,在整个透光波段均可实

现位相匹配,采用 GaAlAs 半导体激光器(LD),波长为 809 nm,用 CMTC 室温下直接倍频,首次获得 404.5 nm 的蓝紫光输出;输出功率为 1.8 mW<sup>[1]</sup>.毫瓦级的蓝紫光输出以及其优良的综合性能使得 CMTC 在实用化小型蓝紫光激光器方面具有极大的潜力和应

\* E-mail: xqjiang@icm.sdu.edu.cn

收稿日期:2000-04-28,修回日期:2000-11-20,定稿日期:2001-01-14,国家自然科学基金(69890230,69778023)和山东省杰出青年科学家科学研究基金资助项目

(Received April 28, 2000. Revised November 20, 2000. Accepted January 14, 2001)

用前景. 我们曾经报道过 CMTC 的结构、性质及其生长<sup>[1-3]</sup>, 本文首次对该晶体的生长习性及其机理进行了研究探讨. 从“负离子配位多面体生长基元”理论<sup>[4]</sup>出发, 根据对 CMTC 结构分析, 生长溶液结构测定的结果, 提出了该晶体生长基元的结构形式, 从生长基元向各族晶面的不同的堆积方式较好地解释了晶体的生长习性, 从而把晶体结构、生长溶液结构、晶体生长习性及其结晶形貌有机地联系起来, 达到由表及里, 由宏观到微观的统一.

## 1 CMTC 的结构与形貌

### 1.1 CMTC 的分子结构和晶体结构

CMTC 属于四方晶系, 空间群为  $I\bar{4}$ ; 晶胞常数为  $a = 1.1487(3) \text{ nm}$ ,  $c = 0.4218(1) \text{ nm}$ ,  $V = 0.5566(2) \text{ nm}^3$ ;  $D = 3.254 \text{ Mg/m}^3$ ;  $Z = 2$ . 该晶体结构中 Hg, Cd 分别与硫氰酸配位体 S 和 N 原子配位构成两种轻微畸变的四面体  $\text{HgS}_4$  和  $\text{CdN}_4$ , 其中, 中心原子 Hg 和 Cd 位于晶体结构中四次反轴的中心, 硫氰酸根 ( $\text{S}=\text{C}=\text{N}$ ) 作为电子桥梁将 Hg 和 Cd 原子联系起来, 从而形成三维无限延伸的  $\text{Hg}-\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{Cd}$  结构网络 (如图 1 所示). 畸变四面体产生的偶极矩通过电子桥传递, 微观偶极矩通过电子桥相互叠加, 方向一致, 从而使该晶体材料显示出较大的非线性效应.

### 1.2 晶体生长形貌

从溶液中生长晶体时各族晶面都可以得到充分显露, 并且可以通过改变溶剂, 溶液过饱和度或其它物理化学条件来改变各族晶面的相对生长速率. 从  $\text{KCl}-\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ ) 或丙酮-水混合溶液中生长的 CMTC 一般由柱面  $\{110\}$ ,  $\{100\}$  和锥面  $\{211\}$ ,  $\{101\}$  构成 (见图 2a). 随着  $\{110\}$  和  $\{211\}$  面族的生长发育,  $\{100\}$  和  $\{101\}$  面显露面积越来越小 (图 2b), 甚至消失 (图 2c). 虽然各晶面生长速率受籽晶取向和生长溶剂的影响而发生改变, 但  $\{110\}$  和  $\{211\}$  面通常顽强显露, 而  $\{001\}$  面从未出现过.

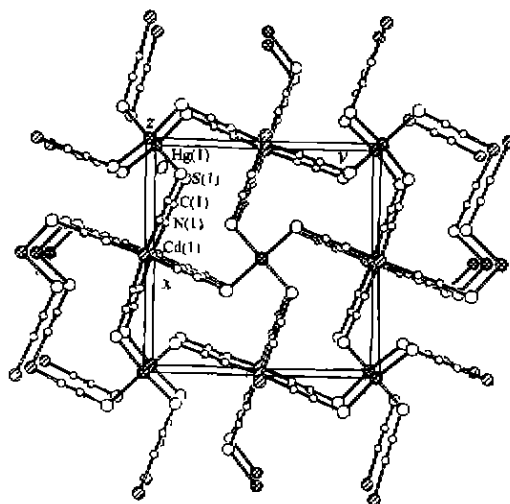


图 1 CMTC 晶体结构 (沿  $z$  轴向投影)

Fig.1 The Structure of CMTC crystal  
(projected along  $Z$ -axis)

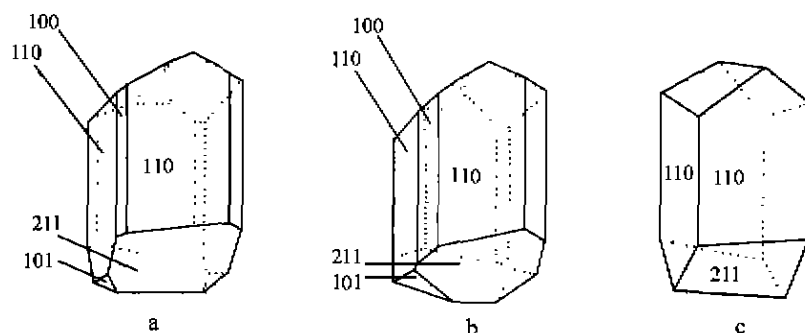


图 2 CMTC 晶体的不同生长形态示意

Fig.2 The Schematic diagrams of various morphologies of CMTC crystal

## 2 CMTC 晶体的生长溶液结构与其生长基元

### 2.1 CMTC 生长溶液的配制

按照以下化学反应式合成 CMTC:



A 代表  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$  离子. 首先将  $n(\text{ASCN}):n(\text{HgCl}_2) = 4:1$  的原料溶于一定量  $40^\circ\text{C}$  去离子水中, 形成  $\text{A}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  水溶液 (1); 然后将与  $\text{HgCl}_2$  等摩尔的  $\text{CdCl}_2$

在 40℃ 溶解, 最后将  $\text{CdCl}_2$  水溶液与溶液 (1) 混合, 就得到了一定过饱和度下的 CMTC 的生长溶液。

## 2.2 CMTC 生长溶液的结构

对于 II B 族金属离子  $\text{Zn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Hg}(\text{II})$  单离子中心硫氰酸配合物在不同溶剂中的结构已有不少报道。根据软硬酸碱理论<sup>[5,6]</sup>,  $\text{Hg}(\text{II})$  通过 S 原子与  $\text{SCN}^-$  进行配位, 无论是在质子化的水中还是在质子惰性的有机溶剂中均形成稳定的阴离子基团  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ , 而由于  $\text{Cd}(\text{II})$  与  $\text{SCN}^-$  的 S 和 N 原子均可配位, 因此在溶液中的存在形式比较复杂, 如  $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{NCS})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3(\text{NCS})]^{2-}$  等<sup>[7]</sup>。CMTC 生长溶液中同时含有两种 II B 族金属离子  $\text{Hg}(\text{II})$  和  $\text{Cd}(\text{II})$ , 因此溶液结构更加复杂。按照我们如上所述配制 CMTC 晶体生长溶液的步骤,  $\text{Hg}(\text{II})$  将首先与  $\text{SCN}^-$  配体通过 S 原子进行配位, 形成稳定的阴离子基团  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 。当向以上溶液中加入  $\text{CdCl}_2$  时,  $\text{Cd}(\text{II})$  离子将与  $\text{SCN}^-$  的 N 原子端进行配位, 与  $\text{Hg}(\text{II})$  一起构成  $\text{Hg}(\text{II})-\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{Cd}(\text{II})$  的网络结构。但是由于  $\text{Cd}(\text{II})$  与  $\text{SCN}^-$  的配合物的稳定性远远小于  $\text{Hg}(\text{II})$  与  $\text{SCN}^-$  的配合物  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  的稳定性 (四配位配合物稳定常数分别为  $10^{2.91}$ ,  $10^{21.69}$ ), 因此, 可以推断在这一网络结构中, 部分的  $\text{Cd}(\text{II})$  离子将会断裂开来以游离状态存在。随着溶液放置时间的加长, 溶液中的

$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  配位离子也会发生一定程度的缓慢离解, 因此溶液中游离的  $\text{Cd}(\text{II})$  将与离解产生的  $\text{SCN}^-$  进行配位形成阴离子基团  $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{NCS})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3(\text{NCS})]^{2-}$  等。在实验过程中我们发现: 向不再析出 CMTC 的久置生长母液中加入少量  $\text{CdCl}_2$  或  $\text{HgCl}_2$  固体粉末, 溶液中又会析出具有完美晶形的 CMTC, 而在新鲜的 CMTC 稀溶液中未发现此现象。这一实验现象进一步证明: 在新配制的 CMTC 生长母液中, 溶质主要以  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  和  $\text{Cd}(\text{II})$  构成的网络形式存在, 而在久置溶液中  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  和  $\text{Cd}(\text{II})$  与  $\text{SCN}^-$  的配位形式如  $[\text{Cd}(\text{SCN})_2(\text{NCS})_2]^{2-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{SCN})_3(\text{NCS})]^{2-}$  等共存。

## 2.3 CMTC 的生长基元

通过对 CMTC 生长溶液结构的分析可知, 久置溶液中成分结构形式复杂影响 CMTC 的正常生长, 因此我们选择新配制的溶液进行生长。在新鲜的 CMTC 稀溶液中主要存在  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  和  $\text{Cd}(\text{II})$  离子, 而在 CMTC 生长溶液中, 随着溶液过饱和度的增加,  $\text{Cd}(\text{II})$  与  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  配位离子中  $\text{SCN}^-$  的 N 原子进行配位形成桥连的  $\text{Hg}-\text{S}=\text{C}=\text{N}-\text{Cd}$  链, 进而形成较大维度的生长基元。这些较大维度的生长基元由  $\text{Hg}(\text{II})$  和  $\text{Cd}(\text{II})$  的配位四面体  $\text{HgS}_4$  和  $\text{CdN}_4$  经 C 原子连接交替排列组成, 与 CMTC 晶体中结构单元相同的, 如图 3 所示。

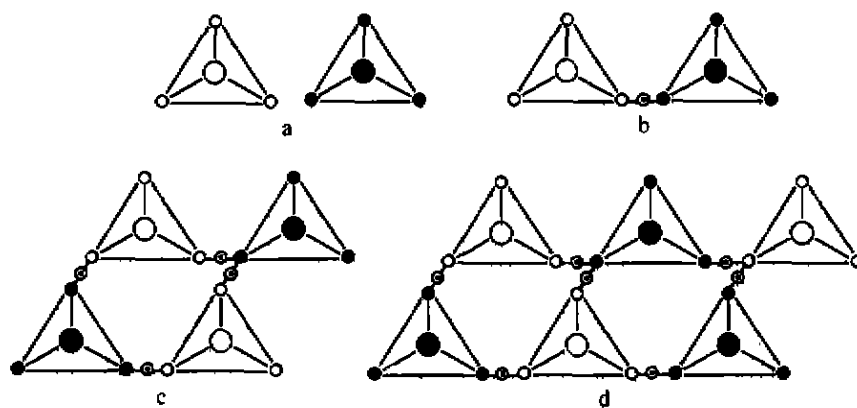


图 3 CMTC 不同维度生长基元图形

a—配位四面体单元; b—二联分子单元; c—四联分子单元; d—六联分子单元;

○—N; ●—Cd; ○—C; ●—S; ●—Hg

Fig. 3 Configurations of the growth units of CMTC crystal with various dimensions.

a—Individual  $\text{HgS}_4$  and  $\text{CdN}_4$  tetrahedron; b—Two-linked growth units; c—Four-linked growth units; d—Six-linked growth units

## 3 生长基元的堆积与晶体形貌

根据仲维卓的“负离子配位多面体生长基元”模型<sup>[4]</sup>, 负离子配位多面体生长基元之间的连接方式

决定晶面的显露程度.负离子配位多面体生长基元之间以面面连接时,对应的面族生长最慢,通常易显露;以顶角相连接时,对应的面族生长最快,通常不显露;以棱棱相连接时,对应的晶面生长速率介于以上两者之间,有时显露,但显露面积较小.对于CMTC晶体,从晶体的结晶形貌分析, $\text{HgS}_4$ 和 $\text{CdN}_4$ 配位四面体在各族晶面的连接方式不同决定了各族晶面的生长速率和显露程度.

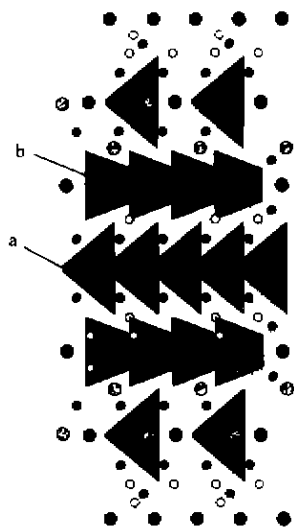


图4 CMTC结构基元在 $\{110\}$ 面投影

a— $\text{HgS}_4$ ; b— $\text{CdH}_4$

Fig.4 Structural units of  $\text{HgS}_4$ (a) and  $\text{CdH}_4$ (b) of CMTC crystal projected on  $\{110\}$  face

CMTC晶体通常由柱面 $\{110\}$ ,  $\{100\}$ 和锥面 $\{211\}$ ,  $\{101\}$ 构成,并且各面的显露程度不同.如图4,图5所示, $\text{HgS}_4$ 配位四面体的一个面平行于 $\{110\}$ 和 $\{211\}$ 面族,而 $\text{CdN}_4$ 配位四面体一个面与这两个面族斜交,斜度较小,近似于平行,从而导致溶液中的生长基元向这两晶面上堆积的速度很慢,因此,尽管晶体生长速率受到生长条件如溶液过饱和度, pH等的影响,这两个面族 $\{110\}$ 和 $\{211\}$ 的生长速度一般都很小,所以总是顽强显露.对于 $\{100\}$ 面, $\text{HgS}_4$ 配位四面体以棱与之连接,而 $\text{CdN}_4$ 则以倾斜度较大的配位四面体的顶角与之连接(如图6所示),因此溶液中的生长基元向 $\{100\}$ 晶面上堆积的速度加快.而对于 $\{101\}$ 面, $\text{HgS}_4$ 以及 $\text{CdN}_4$ 生长基元均以倾斜配位四面体的顶角与之连接(如图7所示),因此生长基元在该晶面方向的堆积速度更快.生长基元在晶面上的堆积速度决定了各个晶面的生长速率,从而最终导致晶体生长形貌的改变.从

以上分析可知, $\{110\}$ 和 $\{211\}$ 面生长速度最慢,所以总是顽强显露; $\{101\}$ 和 $\{100\}$ 面比 $\{110\}$ 和 $\{211\}$ 面生长快速,有时显露,但随着 $\{110\}$ 和 $\{211\}$ 面的发育扩展,显露面积逐渐变小,甚至消失.在CMTC生长过程中 $\{001\}$ 面从未出现过.这是因为生长基元 $\text{HgS}_4$ 和 $\text{CdN}_4$ 配位四面体均以棱与之相连(见图8),同时,由于晶体结构中每两个相邻的 $\text{HgS}_4$ 和 $\text{CdN}_4$ 配位四面体之间具有沿 $z$ 方向的 $2_1$ 螺旋轴对称性,从而大大地促进了 $z$ 向晶体的生长,因而 $\{001\}$ 面从未显露.

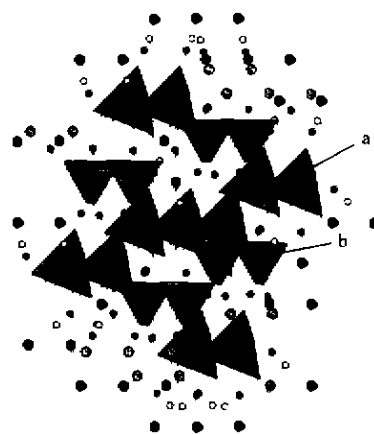


图5 CMTC结构基元在 $\{211\}$ 面投影

a— $\text{HgS}_4$ ; b— $\text{CdH}_4$

Fig.5 Structural units of  $\text{HgS}_4$ (a) and  $\text{CdH}_4$ (b) of CMTC crystal projected on  $\{211\}$  face

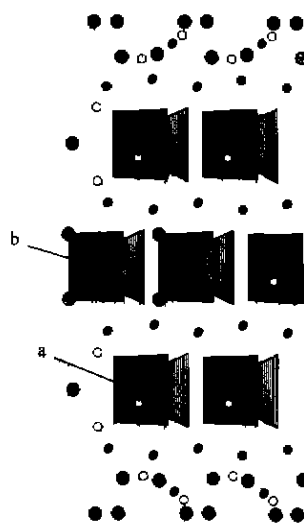


图6 CMTC结构基元在 $\{100\}$ 面投影

a— $\text{HgS}_4$ ; b— $\text{CdH}_4$

Fig.6 Structural units of  $\text{HgS}_4$ (a) and  $\text{CdH}_4$ (b) of CMTC crystal projected on  $\{100\}$  face

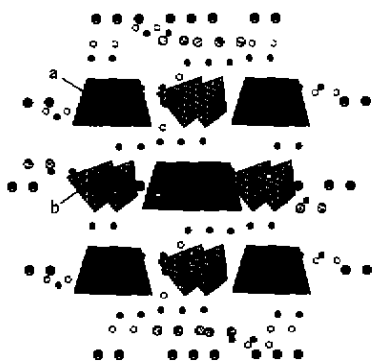


图7 CMTC 结构单元在 $\{101\}$ 面投影

a— $\text{HgS}_4$ ; b— $\text{CdH}_4$

Fig.7 Structural units of  $\text{HgS}_4$ (a) and  $\text{CdH}_4$ (b) of CMTC crystal projected on  $\{101\}$  face

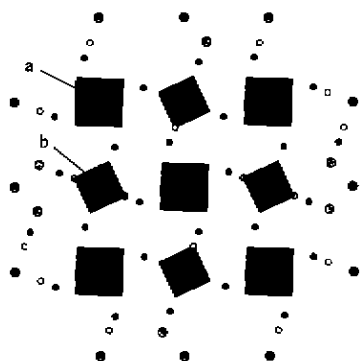


图8 CMTC 结构单元在 $\{001\}$ 面投影

a— $\text{HgS}_4$ ; b— $\text{CdH}_4$

Fig.8 Structural units of  $\text{HgS}_4$ (a) and  $\text{CdH}_4$ (b) of CMTC crystal projected on  $\{001\}$  face

通过实验和分析我们发现在 CMTC 生长溶液中存在着与其晶体中结构相同的阴离子基团  $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$  和游离的  $\text{Cd}^{2+}$  离子,随溶液过饱和度的增大,两者配位连接,并且以不同的方式向各晶面上进行堆积。

生长单元中  $\text{HgS}_4$  和  $\text{CdN}_4$  配位四面体与 CMTC 各晶面连接方式的不同决定了这些晶面不同的生长速率,从而决定了晶体的最终生长形态. CMTC 形态一般由柱面  $\{110\}$ ,  $\{100\}$  和锥面  $\{211\}$ ,  $\{101\}$  构成. 由于生长单元的  $\text{HgS}_4$  和  $\text{CdN}_4$  配位四面体与这些晶面连接方式不同,因此它们的生长速率和显露面积不同,其中  $\{110\}$  和  $\{211\}$  面生长较慢而经常顽强显露,而  $\{100\}$  和  $\{101\}$  面生长较快而显露面积较小甚至消失. 总之,利用溶液中的生长单元在生长界面上堆积方式的不同较好地解释了 CMTC 的生长习性. 此外,溶液的 PH 值,杂质离子如  $\text{Fe}^{3+}$  以及过量的  $\text{Cd}^{2+}$  或  $\text{Hg}^{2+}$  等对 CMTC 的生长习性和结晶形貌均有较大的影响. 对此我们将利用原子力显微镜 (AFM) 进行深入的研究,实时观察晶体生长过程中表面形貌变化,精确测量不同晶面的台阶生长速率,从而能够从微观角度上揭示晶体生长速率与晶体的生长习性和结晶形貌间的关系. 这些研究结果将另行报道。

## References

- 1 Yuan, D. - R.; Xu, D.; Liu, M. - G.; Fang, Q.; Yu, W. - T.; Hou, W. - B.; Bing, Y. - H.; Sun, S. - Y.; Jiang, M. - H. *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, 70(5), 544.
- 2 Yuan, D. - R.; Xu, D.; Liu, M. - G.; Yu, W. - T.; Fang, Q.; Hou, W. - B.; Bing, Y. - H.; Sun, S. - Y.; Jiang, M. - H. *Chin. Sci. Bull.*, **1996**, 41(18), 1572.
- 3 Yuan, D. - R.; Zhong, Z. - W.; Liu, M. - G.; Xu, D.; Fang, Q.; Bing, Y. - H.; Sun, S. - Y.; Jiang, M. - H. *J. Cryst. Growth*, **1998**, 186, 240.
- 4 Zhong, W. - Z.; Tang, D. - Y. *J. Cryst. Growth*, **1996**, 166, 91.
- 5 Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3533.
- 6 Fukushima, N.; Wainzumi, K. *Chem. Express*, **1993**, 8, 269.
- 7 Yamaguchi, T.; Yamamoto, K.; Ohnaki, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 3235.

(Ed. XIE Hui - Qin)

(DONG Hua - Zhen)