

# L 苹果酸脲光学晶体的台阶生长机制

徐玲玲<sup>1</sup>, 薛跃专<sup>1</sup>, 胡永红<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学材料学院, 南京 210009; 2. 南京工业大学制药与生命科学学院, 南京 210009)

**摘要:** L 苹果酸脲是一种新型的有机非线性光学晶体, 具有广阔的应用前景。研究表明, L 苹果酸脲晶体在乙醇介质中生长时, 晶体形态为棱柱形。L 苹果酸脲晶体生长呈现明显的台阶生长, 当过饱和度比较低时, 其台阶生长机制为螺旋机制; 当过饱和度较大时, L 苹果酸脲晶体台阶生长机制为二维成核机制。

**关键词:** 有机非线性光学晶体; L 苹果酸脲; 台阶生长

中图分类号: O781

文献标识码: A

文章编号: 1000-985X(2007)04-0723-05

## Ledge Growth Mechanism of Urea L-malic Acid Optical Crystal

XU Ling-ling<sup>1</sup>, XUE Yue-zhuan<sup>1</sup>, HU Yong-hong<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China;

2. College of Life Science and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

(Received 31 January 2007)

**Abstract:** Urea L-malic acid (ULMA) crystal is a kind of organic nonlinear optical crystal investigated recently. It is found that the morphology of ULMA crystal grown in alcohol solution is of prism. The ULMA crystal growth is characteristics of ledge growth. When the supersaturation degree of ULMA in alcohol solution is low, the growth mechanism is screw dislocation growth; otherwise, when in high supersaturated solution, the two-dimensional nucleation growth is considered as the main growth mechanism.

**Key words:** organic nonlinear optical crystal; urea L-malic acid; ledge growth

## 1 引 言

L 苹果酸脲 (ULMA) 是一种新型的非线性光学晶体, 具有较大的非线性极化率<sup>[1,2]</sup>, 该特性来源于 L 苹果酸脲的手性晶体结构, 即 L 苹果酸的晶体结构中 L 苹果酸通过 O-H...O 键形成了具有高度极化率的二维阴离子网状结构, 将配体尿素稳定在结构骨架中, 呈电荷分布各向异性<sup>[3]</sup>。在 L 苹果酸脲晶体生长的初步研究中发现呈现台阶生长特征<sup>[4]</sup>, 为了获得预期的光学性能, 对晶体的台阶生长进行了研究。

## 2 L 苹果酸脲晶体的生长形态

为了得到结晶较好的晶体, 将合成后的 L 苹果酸脲晶体进行重结晶。生长介质为无水乙醇溶液, 采用降温法, 并选用 1~2 颗自发结晶和少缺陷的小晶体作为籽晶, 得到的晶体形貌如图 1 所示。在实验中发现, 晶体生长过程的 1~3d 中 L 苹果酸脲主要沿 c 轴生长, 随后 L 苹果酸脲晶体则主要沿着 a 轴和 b 轴生长, 即

收稿日期: 2007-01-31

作者简介: 徐玲玲 (1964-), 女, 江苏省人, 教授。E-mail: XLL@njut.edu.cn

观察到的现象是晶体的横向变粗了,而几乎没有长长。这是因为在晶体生长时,分子的堆积是沿极轴生长的, L-苹果酸脲的  $c$ 轴是其极轴,因此  $c$ 轴的生长速率较快,并且其正负极面的生长速度都较快。但随着溶液的过饱和度变化及温度的降低,垂直于  $c$ 轴的晶面表面自由能降低,母相中 L-苹果酸脲结晶分子容易在晶面上吸附扩散,从而使晶体横向变粗。

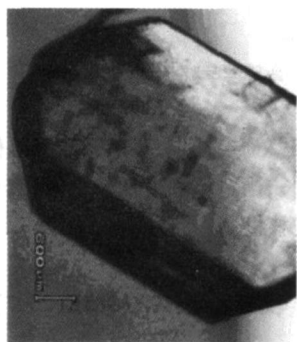


图 1 L-苹果酸脲晶体的形态

Fig. 1 Morphology of urea L-malic acid observed by optical microscope

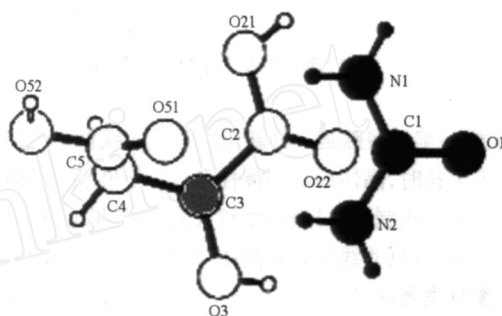


图 2 L-苹果酸分子与尿素分子在 ULMA 晶体中的相对位置<sup>[3]</sup>

Fig. 2 Location of L-malic acid and urea in ULMA crystal<sup>[3]</sup>

ULMA 晶体是由 L-苹果酸分子和尿素分子通过氢键结合在一起形成的手性物质,属单斜晶系,  $P2_1$  空间群,图 2 中所示的分子构型表明,碳原子  $C3$  为手性碳原子,它与四个不同的原子和基团相连接,其中羟基可有两种不同的位置,故可形成两种不同的空间构型,互为镜像,不能重叠。

图 3 是 ULMA 晶体结构沿  $b$ 轴和  $c$ 轴的透视图<sup>[3]</sup>,可见其结构为平行于单斜轴 ( $b$ 轴)的无穷的螺旋链,链中每个分子有一个氢键和前后分子相连。这些无穷长的、相互平行的苹果酸链中的苹果酸分子由氢键和尿素分子相连,从而将不同的苹果酸链连接在一起。每个尿素分子有 4 个氢键和一个螺旋链上的两个相邻的苹果酸分子相连,另外 3 个氢键和相邻的两个螺旋链上的苹果酸分子相连。由于这些键是在  $a$ 方向平移,而没有沿  $b$ 方向平移,所以整个晶体结构可以看成沿  $c$ 方向的二维层状堆积。

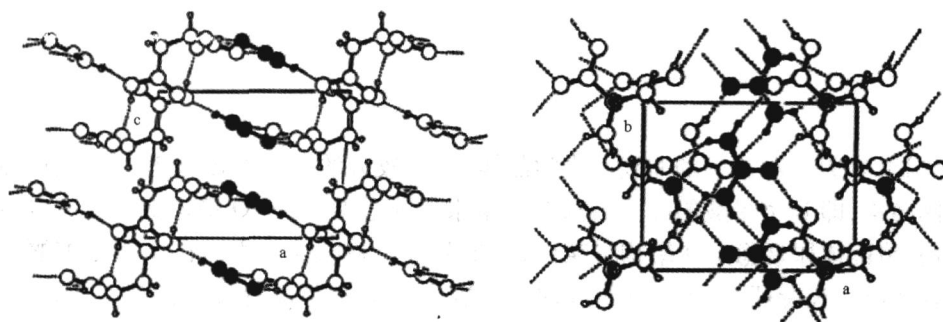


图 3 ULMA 晶体沿  $b$ 轴和  $c$ 轴的透视图

Fig. 3 Scenograph of ULMA along  $b$  axis and  $c$  axis

### 3 台阶生长机制

从 L-苹果酸脲晶体的扫描电镜观察图像 (见图 4),明显地, L-苹果酸脲晶体存在着生长台阶。溶液中 L-苹果酸脲晶体的生长与溶液的过饱和度密切相关<sup>[4]</sup>,在 L-苹果酸脲生长机制的研究中发现,随过饱和度的不同,晶体以螺旋生长机制和二维成核生长机制进行生长。

### 3.1 螺旋台阶生长机制

当溶液的过饱和度较低时, ULMA 晶体生长属于螺旋位错 (BCF) 生长机制, 螺旋生长层从晶面中心开始向外生长, 晶体的界面形态为中心凸起的多面体晶面, 螺旋位错的生长蜷线如图 5 所示。

晶体在溶液中生长时, 晶体表面附近的浓度分布是不均匀的, 可以认为在晶体表面有一薄层边界层, 晶体表面不同位置处的溶质浓度不同, 一般地, 晶体顶点和边缘处溶质浓度高, 中心区域浓度低。这样溶液中质点在向晶体表面迁移并堆积上去的过程中, 进入的晶格位将选择成键数目最多和释放能量最大的位置, 这些位置就是螺旋位错在晶体表面上形成的阶梯和阶梯中的扭折位置, 如图 6 所示<sup>[5]</sup>。而且螺旋位错在晶面上的露头将是一个永不消失的台阶源, 晶体就围绕着螺旋位错露头点旋转生长, 从而位错源周围生长出在等高度的阶梯台阶。

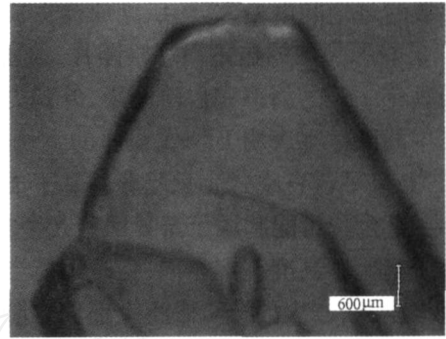


图 4 L-苹果酸脲晶体的生长台阶的扫描电镜图像  
Fig. 4 The SEM image of ledge growth of ULMA crystal

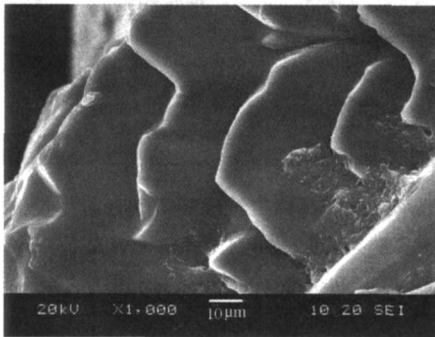


图 5 L-苹果酸脲晶体螺旋生长  
Fig. 5 Screw dislocation growth of ULMA crystal

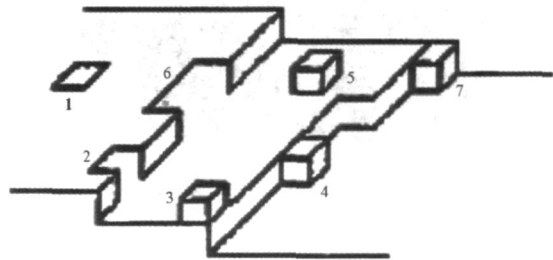


图 6 晶体生长的 Kossel 模型<sup>[5]</sup>  
Fig. 6 Kossel's model of a growing crystal surface<sup>[5]</sup>

由上分析, 根据 BCF 理论, ULMA 晶体的螺旋台阶生长过程可以归纳如下: 当过饱和度很小时, L-苹果酸脲质点首先从溶液相向晶体固液表面扩散, 然后在晶体表面吸附, 被吸附的结晶分子通过晶面上的扩散向台阶方向运动, 在台阶上 L-苹果酸脲质点与扭折结合, 使台阶不断运动。整个一系列过程中, L-苹果酸脲结晶分子在晶体表面上的扩散过程相对比较缓慢, 是整个晶体生长过程的控制步骤。

同时, 由图 5 中图片可以看出, ULMA 晶体生长的台阶高度基本相同, 从理论上讲, 台阶的高度可能是单分子高度, 也可能是多分子高度, 对于螺旋位错所引起的台阶生长, 其台阶高度和伯格矢量垂直于晶体表面的分量 ( $b_n$ ) 相同。溶液中晶体生长时, 由于溶质的对流, 浓度分布不均匀, 或者某种杂质的吸附, 以及晶核间的相互碰撞, 都可能在晶体上产生应力, 当应力超过一极限就会不可避免地发生原子错排, 就会在晶体内产生各种位错, 由于不同应力可以形成不同大小的  $b_n$ , 所以由螺旋位错形成的生长台阶, 可以具有不同的台阶高度。另一方面, 对于一系列相同间距的单分子高度台阶列, 在晶体生长时的共同向前运动的过程中, 由于吸附在台阶上的某种杂质对台阶列的运动有较大的阻碍, 而改变台阶运动的方式, 使台阶列中某一部分聚合变厚, 形成所谓的台阶聚并 (bunching)。台阶高度或伯格矢量的精确表征有待于进一步采用原子力显微镜及其他手段进行测试研究。

### 3.2 二维成核生长机制

当溶液的过饱和度增大时,二维成核生长机制将逐渐占优势而取代螺旋位错生长机制。图 7 是结晶良好的 L 苹果酸脲晶体的显微镜观察图片,显示出晶体二维成核台阶生长的特征,而且发现图中的二维成核台阶生长具有一定的斜率和台阶间距,外观类似生长丘,其成核方式很可能是二维叠层模式。

图 8 中的照片则表明 ULMA 晶体的生长属于二维成核的成核一侧向推展生长模型,可以看到有许多晶核在生长,且呈平行直线式生长趋势。基于成核-侧向推展模型生长机制,ULMA 晶体中还可观察到直台阶(见图 9)。直台阶可能起源于奇异面上几个相同点,且以近似相等的频率产生多个二维成核,一般同一晶面上的台阶间距和高度基本相同;但是可能当晶体生长消耗掉多溶质后或者降温速率变小,L 苹果酸脲溶液过饱和度减少,新产生的台阶跟不上前面台阶的生长速率,这时台阶间距逐渐拉大。

因此,可以得出 L 苹果酸脲晶体的二维台阶生长的成核方式为成核二维叠层模式和-侧向推展模型,成核方式的不同是由于晶体生长过程中过饱和度不同所致。



图 7 L-苹果酸脲晶体二维成核机制台阶生长  
Fig. 7 Two-dimension nucleation growth mechanism of ULMA crystal



图 8 L-苹果酸脲晶体二维成核机制台阶生长的成核图  
Fig. 8 Nucleation of ULMA crystal growing as two-dimension nucleation growth mechanism

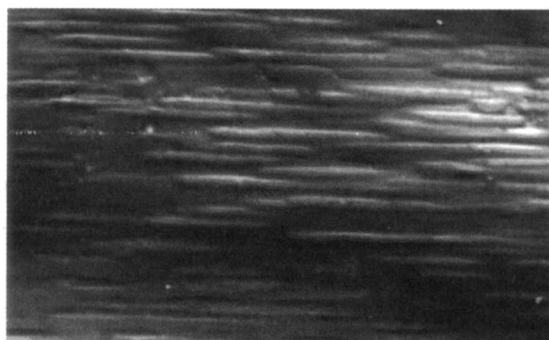


图 9 L-苹果酸脲晶体二维直台阶列生长图  
Fig. 9 Two-dimension straight step growth of ULMA crystal

### 3.3 L 苹果酸脲晶体的生长缺陷

ULMA 晶体的生长缺陷主要有裂纹和包藏生长缺陷。图 10 中显示了 L 苹果酸脲晶体存在着狭长的裂纹,它的形成原因可能是由于晶体生长过程中温度的波动或者过饱和度变化太大从而产生应力,当应力达到一定极限后,晶体内部结构中最薄弱的键链会断裂,并且断裂点会延伸,宏观上观察就会发现晶体开裂了,产生裂纹。

包藏生长缺陷是 L-苹果酸脲晶体中常见的另一生长缺陷,如图 11 所示。这是由于晶体生长时, L-苹果酸脲质点在不同晶面堆积生长并向外推移过程时,不同的晶面其生长速率是存在差异,使得 L-苹果酸脲晶体的内部结构容易失配,不可避免地产生点缺陷,而这些点缺陷有利于溶液或者杂质富集<sup>[5]</sup>。同时,环境相中的母液也由于温度起伏等原因,过饱和度变化较大,且过饱和度与生长速率是呈一定的函数关系,则改变了生长速率,这个外界环境的改变加剧了 L-苹果酸脲晶体内部结构的失配,更容易致使溶液或者杂质进入晶体内部,产生包藏生长缺陷。

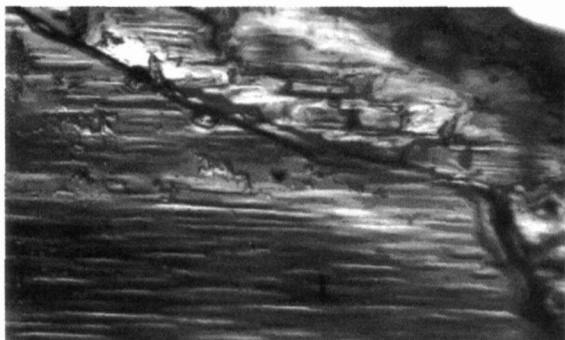


图 10 L-苹果酸脲晶体上的裂纹  
Fig. 10 Cracking in ULMA crystal

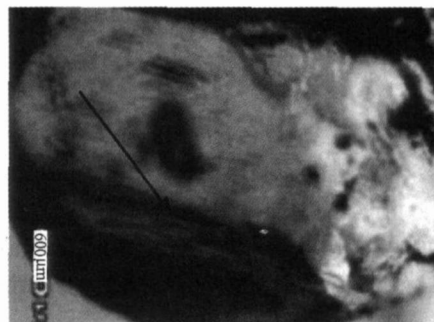


图 11 L-苹果酸脲晶体包藏缺陷  
Fig. 11 Inclusion defect in ULMA crystal

## 4 结 论

L-苹果酸脲晶体的生长形貌是由本身的结构所控制,同时也受到晶体的生长环境影响, L-苹果酸脲晶体形态呈棱柱形。

L-苹果酸脲晶体生长呈现明显的台阶生长,当过饱和度比较低时,其台阶生长机制为螺旋机制。当过饱和度较大时, L-苹果酸脲晶体台阶生长机制为二维成核机制,其成核模型为成核-侧向推展模型和二维叠层模型,为直台阶生长和层状台阶生长。

L-苹果酸脲晶体生长过程存在裂纹和包藏缺陷,提高原料和溶液的纯度,以及选择恰当的过饱和度是保证 L-苹果酸脲晶体生长质量的关键。

## 参 考 文 献

- [1] Chen D A, Zhu L, Hu Y H, Xu I, Cui Y P. Second Harmonic Generation of a New Nonlinear Optical Material: Urea L-malic Acid [J]. *Optoelectronics Letters*, 2006, 2: 0112-0114
- [2] Li Z, Ding A, Hu Y H, Xu L, Cui Y P. Study on the Second-order Nonlinear Optical Characteristics of Urea L-malic Acid [J]. *Chinese Optics Letters*, 2005, 3: S77-S78
- [3] Dixit V K, Vanishri S, Bhata, H L, Matos Gomes E de, Belsley M. Crystal Growth and Characterization of a New Nonlinear Optical Material: Urea L-malic Acid [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2003, 253: 460-466
- [4] 徐玲玲, 胡永红, 江昌明, 韩冬. 新型有机非线性光学晶体 L-苹果酸脲晶体生长的初步探讨 [J]. *人工晶体学报*, 2004, 33: 391-394
- [5] 刁立臣, 黄炳荣. KDP晶体中包裹体形成机制的探讨 [J]. *人工晶体学报*, 2003, 32: 631-635