

# 碘酸锂单晶的生长\*

碘酸锂晶体研究小组

(中国科学院物理研究所)

## 提 要

本文报导了用恒温蒸发方法从水溶液中生长非线性光学材料 $\alpha$ 碘酸锂单晶的一些结果和有关现象,包括溶解度数据,晶种培育步骤,生长大单晶的经验以及异型体 $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>晶体的出现条件,较着重地叙述了 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> Z轴两端生长率的差异,溶液的pH值与温度等因素对三个方向的相对生长率和晶体楔化度的影响,晶种切型等与晶体宏观缺陷的关系。此外,采用了X射线反常散射方法测定晶体的绝对构型,验证了快生长端是 $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub>的正电极。

$\alpha$ 碘酸锂(LiIO<sub>3</sub>)是具有旋光、热电、压电、倍频、电光等效应的极性晶体<sup>[1]</sup>,它的非线性系数较大(比KDP大一个数量级),晶体不易潮解,能够承受较高的激光功率密度,没有多畴和光损伤的问题,而且生长晶体的方法和技术比较简便,容易得到光学均匀性良好的大单晶。因此碘酸锂单晶是一种有实用价值的非线性光学材料。目前应用得较多的主要是将1.06 $\mu$ 的近红外激光倍频为0.53 $\mu$ 的可见绿光。

关于碘酸锂单晶生长研究的报导很少。Haussühl的文章<sup>[2]</sup>中只提到用45℃慢蒸发方法从水溶液中长出了大单晶和沿[0001]方向生长率最大。后来还看到了梅泽等发表的一个简报《碘酸锂的晶体生长与二型性》<sup>[3]</sup>。

近年来,我们曾对碘酸锂单晶的生长条件特别是温度、酸度及晶种切型等进行了较广泛的试验,生长出光学品位的大单晶,并初步总结出一些规律。下面将在溶解度、晶种培育、生长技术与条件、二型性、生长率各向异性、晶体楔化、宏观缺陷等方面作简单的叙述和讨论。

## 一、碘酸锂的溶解度

我们采用二、三级碘酸或碘酸酐与碳酸锂或氢氧化锂经过合成和提纯手续制备了碘酸锂。它的溶解度是用比重计和化学滴定法测定的,见图1a, b。值得注意的是,梅泽等的文章<sup>[3]</sup>中所描述的“在5°—70℃之间, LiIO<sub>3</sub>的溶解度近于常数,约为76克/100克水,其曲线在20℃附近有一个小的极大值。”这一情况,同我们的结果存在着颇大差异。应当说这种差异是超乎误差范围的。特别是40°—50℃之间溶解度陡然下降的现象,在我们的实验中曾多次被重复证实。

另外还选取碘酸、硫酸与硝酸用来调节溶液的pH值各为7.5与3,分别在70°, 60°

\* 1972年3月20日收到。

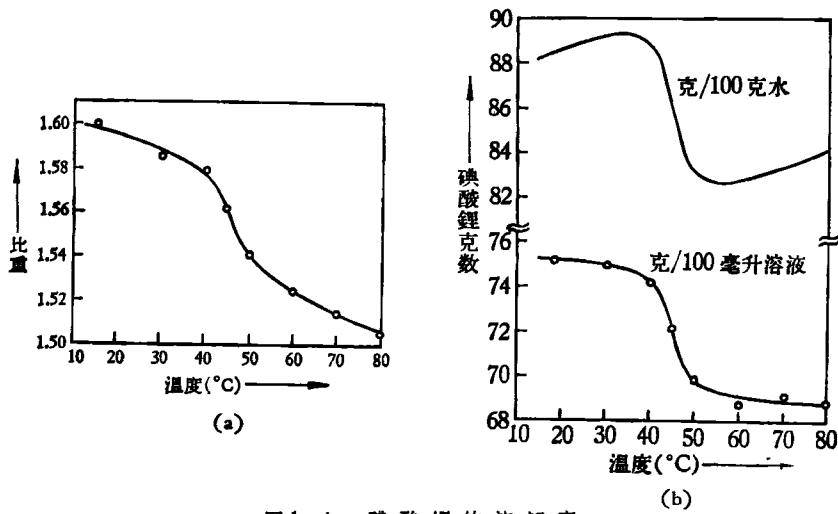


图1a, b 碘酸锂的溶解度

与 50°C 测定了饱和溶液的比重及其降温过程的比重变化。数据表明,碘酸对饱和比重的影响不如其它两种酸;尤其当  $\text{pH} = 3$  时,硫酸与硝酸的影响更为显著。现将部分数据比较于图 2。

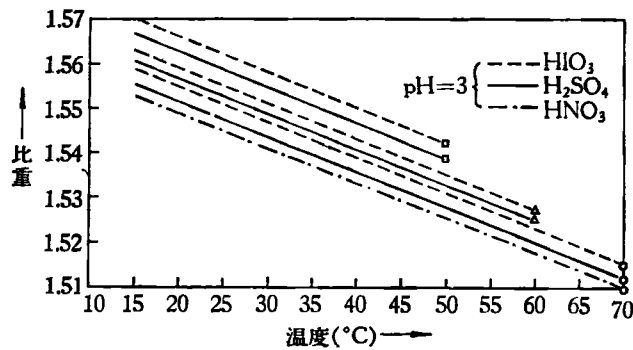


图2  $\text{pH} = 3$ , 温度为 50°, 60°, 70°C 的  $\text{LiIO}_3$  饱和溶液的降温比重曲线

## 二、碘酸锂晶种的培育

培育工作一开始就在较广泛的条件范围内(从室温到 90°C,  $\text{pH}$  从 2.5 到 10)进行自发成核试验。经验说明,温度越高,不仅结晶越快,而且越易获得匀称粗大、柱面平直的优质晶种;虽然强酸性亦能促使长粗,但结晶较差。据此,先在 70°C—90°C 恒温蒸发  $\text{pH}$  值为 7—8 的  $\text{LiIO}_3$  饱和溶液以形成直径 2—3 毫米、长度 6—10 毫米的六角柱状小晶体;稍加生长扩大后再置于 70°C 的酸性 ( $\text{pH} = 2.5—3.5$ ) 溶液中生长以大幅度增加截面积,然后切割成垂直于 Z 轴的晶片作为晶种。事实证明,从全过程来讲,分阶段地生长大单晶是一种较优越的方法;而在较低的温度下,不论采取任何措施,也是很难获得大截面的优质单晶的。图 3 表示晶种扩大的过程。

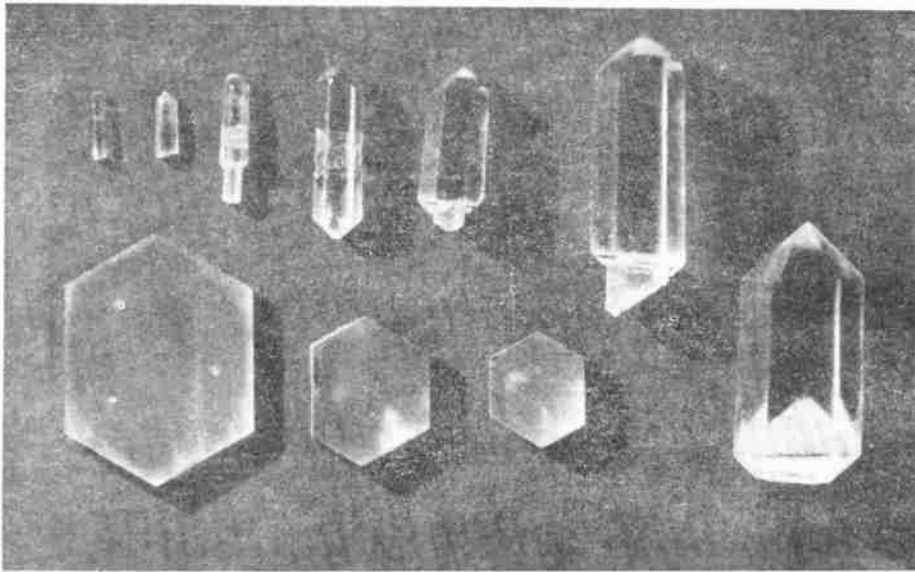


图 3  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶种扩大过程举例(1:1.3)

### 三、生长技术与条件

磷酸锂单晶是用恒温蒸发方法生长的。将装有 LiIO<sub>3</sub> 的饱和溶液和晶种的生长容器置于恒温水浴中，并通过调节水分的蒸发量来控制溶液的过饱和度。晶种分成静置和旋转两种方式，后者的转速为 30 圈/分左右，每隔 5 至 10 分钟换向一次。

生长实验的条件范围：pH = 2.5—11.0；温度 50°—80℃；晶种切型有四种；[0001] 方向的生长率 0.4—1.5 毫米/天。一般来说，除了酸性较强、温度过低或溶液太脏的情况以外，用优质 Z 切晶片旋转法可在较广的酸度和温度范围内以中速生长出光学品位（无宏观缺陷）的大单晶，如图 4 所示。

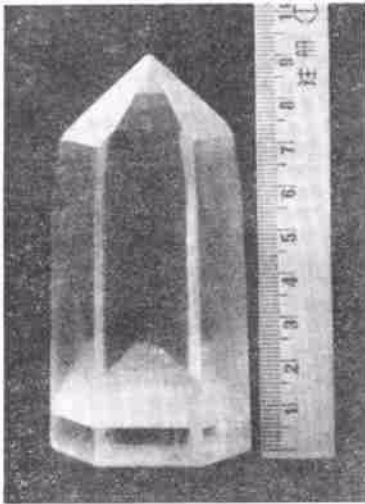


图 4  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 单晶体

我们曾对某些晶体作了检查，尚未发现光孪生迹象，少数晶体的负电极方向在生长过程中似曾出现小区域的电孪生；用锥光仪和正交偏振镜观察，晶体情况亦良好。部分晶体在钹激光器腔外作了测量，其二次谐波的转换效率显然比磷酸二氢钾（KDP）大得多。

### 四、磷酸锂晶体的二型性

不论在培育晶种还是在生长晶体的实验中，都曾出现过磷酸锂的两种异型体， $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 与  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub>（图 5）。前者的空间群为  $C_6^2(P6_3)$ <sup>[4,5]</sup>；后者是 1969 年被发现的，其空间群为  $C_{4h}^2(P4_2/n)$ <sup>[6]</sup>。我们从 X 射线物相分析与劳埃衍射花样、热电效应及晶体的形态明确地判断出这两种晶体分别属于  $C_6(6)$  和  $C_{4h}(4/m)$  点群。观察到的四方系晶体外形有三种：正

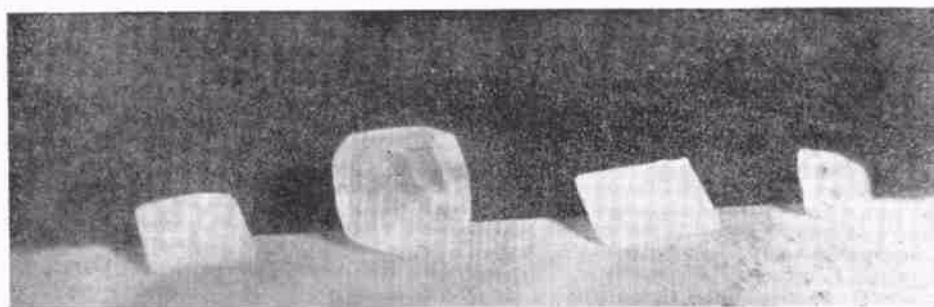


图 5  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体

方双锥{112};两个正方双锥{111}与{112}的聚形;三个正方双锥{111},{112},{101}与三个正方柱{100},{110},{210}的聚形(图 6)。

如果  $\beta$  相四方晶体一旦在溶液中出现,就繁殖极快;而  $\alpha$  相六角晶体的生长则被严重抑制,最后几乎停止生长。相反,当溶液变为不饱和时,可以看到四方晶体先于六角晶体溶解。

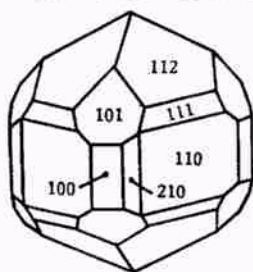


图 6  $\beta$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体的生长形态

在我们的实验温度范围内(室温至 90℃),这两种相的形成并无确定的温度界限或两相共存的区域。事实上在各种温度下都有  $\beta$  相与  $\alpha$  相同时存在或只有  $\alpha$  相单独存在的情况。图 5 中的四方型晶体已经在室温和空气中保存了一年半,其外形和透明度至今未变。而 Liebertz<sup>[6]</sup> 在研究了碘酸锂固相多晶态的 p-t 相图后得出结论说,75℃到熔点(约 460℃)四方晶体稳定存在;从他的相图看,大气压力下  $\alpha \rightarrow \beta$  的相变点为 75℃;他还指出,

在空气中 65℃ 至 75℃,  $\alpha$  与  $\beta$  两相共存。梅泽等也说,生长温度太高(指 70℃ 以上),不易获得无四方型杂晶的透明单晶;四方晶体在室温下无论如何是不稳定的。这些结论同我们观察到的现象显然不相符合。我们认为,这种分歧只能从下面的考虑来解决,即  $\alpha, \beta$  相的形成与转变不仅同温度、压力这些因素有关,而且还应该同所处的环境(介质或气氛,溶液的杂质、pH 值和过饱和度等)有密切的联系。事实上,我们在实验中经常能看到杂质多、酸碱性强和过饱和度大均对出现四方晶有促进作用。

### 五、碘酸锂晶体生长率各向异性

$\alpha$  碘酸锂晶体的生长形态通常为六角双锥{10 $\bar{1}$ 1}与六角柱{10 $\bar{1}$ 0}的聚形(图 7)。

我们观察到,碘酸锂在生长的时候,都表现出沿 Z 轴的一端长得快,另一端长得慢,而沿柱面法线方向则生长更慢。如果把 Z 轴的快长端定为正方向即 [0001],另一端为负方向 [000 $\bar{1}$ ],则三个方向的生长率 (R) 关系为:

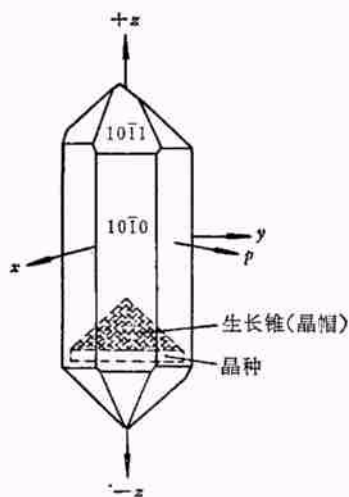


图 7  $\alpha$ -LiIO<sub>3</sub> 晶体的生长形态

$$R_{+z} > R_{-z} > R_{2P}^*$$

当温度为 70℃, 酸度为 7, 采用晶种静止法生长时, 三者的比例约为:

$$R_{+z}:R_{-z}:R_{2P} \approx 20:4:1.$$

对于 Z 轴两端生长率的显著差别, 我们从生长过程中结晶物质的沉积机制初步解释如下:  $\text{LiIO}_3$  是一种极性晶体, 其 Z 轴之一端为正电极, 另一端为负电极, 这从晶体结构模型中 Z 轴两端正负电荷分布的不对称也能清楚地看出来。而  $\text{LiIO}_3$  在其过饱和溶液中部分地电离为  $\text{Li}^+$  与  $\text{IO}_3^-$  离子。因此可以设想, 在晶种的正极表面, 必然是  $\text{IO}_3^-$  离子优先进入点阵, 这是第一步; 然后由于电荷的不平衡又迫使  $\text{Li}^+$  进入其相应的阵点, 这是第二步。在负极表面, 两种离子进入点阵的次序刚好相反。必须指出, 基于静电价的电荷不平衡所产生的表面力, 远大于表现为电荷分布不对称的极化所产生的表面力。所以对于两极生长中的第二步来说,  $\text{Li}^+$  或  $\text{IO}_3^-$  的沉积都是很容易发生的, 而两极生长的快慢主要决定于第一步的易难。再者,  $\text{IO}_3^-$  的质量为  $\text{Li}^+$  的 60 倍, 故  $\text{Li}^+$  的热骚动速度约为  $\text{IO}_3^-$  的 8 倍, 从而使  $\text{IO}_3^-$  进入正极表面的机会比  $\text{Li}^+$  进入负极表面的机会大得多。虽然  $\text{IO}_3^-$  离子有转动的自由度, 在它沉积的过程中需要给予调整其方位的条件以适应点阵的要求, 因而会引起一定的阻碍作用; 但是, 这种影响与热骚动的影响相比是较小的, 因为  $\text{IO}_3^-$  在进入其点阵位置之前, 它的取向已经逐渐调整至基本适于要求了。因此我们说, 在关键性的第一步中, 尽管  $\text{IO}_3^-$  有着形状上的不利因素, 然而这只能部分地抵消其质量上的优势, 结果表现为正电极方向的生长率是负极方向的五倍。

后来, 为了验证这一点, 我们还利用碘原子对 X 射线的反常散射, 测定了  $\text{LiIO}_3$  的绝对构型。结果表明, 其正电极与所用样品的快长端是一致的, 从而支持了以上的假说。

生长实验还说明, 相对生长率是随 pH 值而变化的。从表 1 可见, 酸性越强,  $R_{+z}/R_{-z}$  值越小。另外, 统计地看来,  $R_{+z}/R_{2P}$  值也是随 pH 值变小而趋向于变小。例如有若干晶体在相同温度 (70℃) 下生长, 其柱面生长率  $R_{2P}$  受 pH 值的影响是很明显的 (表 2)。

表 1

用  $\text{HIO}_3$  或  $\text{LiOH}$  调 pH 值生长晶体的  $R_{+z}/R_{-z}$  值

实验号	生长温度	溶液 pH	$R_{+z}/R_{-z}$
S 13	75℃	8.0	5.6
S 1	70℃	7.0	5.1
S 9	70℃	5.5	3.4
S 12	70℃	5.0	3.1
S 8	70℃	2.5	2.0

表 2

不同酸类和酸度的溶液中生长晶体的  $R_{2P}$  (70℃)

实验号	酸类	pH 值	$R_{2P}$ (mm/天)
H 11, H 15	$\text{HIO}_3$	7.0	0.05(平均)
H 10	$\text{HIO}_3$	4.0	0.09
H 6	$\text{H}_2\text{SO}_4$	4.0	0.12
H 9	$\text{HIO}_3$	3.0	0.23
H 8	$\text{H}_2\text{SO}_4$	3.0	0.28
H 7	$\text{H}_2\text{SO}_4$	2.5	0.35

总之, 溶液的酸性越强, 晶体三个方向的生长率 ( $R_{+z}$ ,  $R_{-z}$ ,  $R_{2P}$ ) 越趋于接近。表 2 的数据指出, 除  $\text{H}^+$  离子外, 酸根也对生长率发生影响, 对  $R_{2P}$  来说,  $\text{SO}_4^-$  的影响大于  $\text{IO}_3^-$ 。

我们知道, pH 值的变化既能改变溶液中结晶物质的性质, 又能改变杂质离子的活度。这往往导致晶体各方向生长时所需过饱和度的变化。同时, 在  $\alpha\text{-LiIO}_3$  生长的场合,

\* 三对柱面间距的平均增长率。

额外的  $H^+$  与  $SO_4^-$  必然会干扰  $Li^+$  与  $IO_3^-$  的沉积。其结果是电轴两极特别是正极的生长受到抑制,晶体的柱面却由于过饱和度的增大而提高了生长率。

表3 不同温度下生长晶体的  $R_{+z}/R_{zP}$  值 ( $pH=7$ )

实验号	生长温度	晶种运动方式	$R_{+z}/R_{zP}$
S 25	50°C	转	107
S 29	60°C	静	70
S 30	60°C	转	30
S 31	60°C	转	25
S 1	70°C	静	20
S 17	70°C	静	18
S 27	70°C	转	12
S 14	75°C	静	13
S 6	80°C	静	4

至于温度的作用,从表3可见,随着生长温度的加高,  $R_{+z}/R_{zP}$  值迅速降低。我们还注意到,表3中 S29 与 S30、S31 或 S1、S17 与 S27 的温度酸度一样,只是晶种的运动方式不同,结果  $R_{+z}/R_{zP}$  相差颇大。这说明晶片静置器底向上生长的方式有利于  $[0001]$  的生长;而生长面朝下的晶片水平转动方式则能促进柱面的生长。晶体和溶液之间的相对运动可以减小生长表面饱和和溶液扩散层的厚度,使生长表面与结晶物质增加接触的机会。

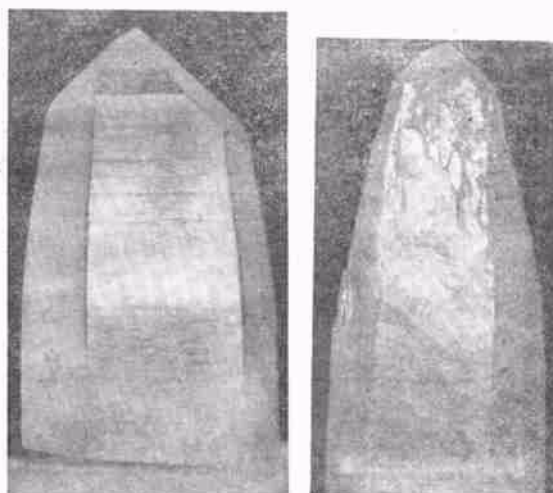
## 六、磷酸锂晶体的楔化

晶体在生长过程中,随着  $[0001]$  方向的增长,六角柱截面逐渐收缩,即柱面向内弯曲或倾斜的现象,称之为“楔化”。图8为楔化明显的晶体实物照片。我们把晶体粗细两端的三对柱面间距平均值之差  $\Delta \overline{D}_{zP}$  被柱面高度  $h_P$  除的商  $s = \Delta \overline{D}_{zP}/h_P$  叫做楔化度。楔化度大的晶体不仅利用率低,切割加工也较麻烦。

根据观察,引起晶体楔化的因素有:溶液中的杂质,晶体缺陷和生长温度。三者之中尤以温度的作用最为突出。表4的数据表明,温度越低,楔化度越大。这一现象与低温度不利于柱面生长(或  $R_{+z}/R_{zP}$  值大)的事实是密切联系着的。

表4 不同温度下生长晶体的楔化度 ( $pH=7$ )

实验号	生长温度	$R_{zP}$	$s(\times 10^{-3})$
S 6	80°C	0.260	0
S 27	70°C	0.059	2.26
S 1	70°C	0.057	2.15
S 30	60°C	0.038	8.13
S 29	60°C	0.015	8.62
S 25	50°C	0.010	16.50



(a)  $pH=7, 50^\circ C$  生长的晶体 (b) 宏观缺陷严重的晶体

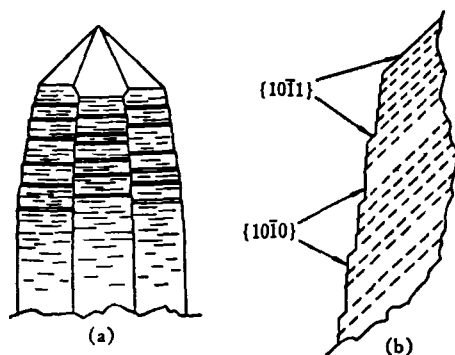
图8 楔化的磷酸锂晶体

$pH$  值对楔化度的影响及其规律性均不如温度来得明显。但从总的趋势来看,  $pH$  值越小,楔化度越大。此处,酸度也必须同抑制锥面六角形边缘生长的某些杂质连系起来考虑,即  $pH$  值要通过改变有关杂质的活度而起作用。我们没有对各种杂质的影响进行系统的对比研究。

在宏观完整性正常的情形下,晶体的楔化度,没有特殊的表现;然而当晶体出现严重缩裂、宏观嵌镶和连生时,就有显著的楔化现象.图 8(b)即为一例.其楔化度一般为相同条件下生长、宏观完整性尚可的晶体楔化度的两倍左右.

Egli 在综述离子盐晶体的生长问题中谈到,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP) 晶体弯曲表面(即楔化面)的成因有二<sup>[7]</sup>:一为微量杂质阻碍特殊方向的生长而引起晶体习性的变异;二为由于搅拌不均匀使较多的物质被液流携带至晶体的一端沉积.山东大学化学系的工作者在进一步探明了导致 ADP 楔化的杂质离子的临界浓度和使杂质敏化的酸度范围之后,还通过量角计算,认为 ADP 晶体的楔化面可能是 $\{302\}$ ,是由 $\{100\}$ 向 $\{302\}$ 逐步过渡而成<sup>[8]</sup>.

我们在若干楔化现象比较明显的  $\text{LiIO}_3$  晶体柱面上观察到许多垂直于 Z 轴的平行条纹,特别在某些晶体(如图 8(a))的柱面上有些生长条纹相当粗大,并呈阶梯状.用实体显微镜能够辨别出这种阶梯是由分别平行于柱面和锥面的两个平面所组成.如果可以把这种阶梯看作楔化表面上微小条纹放大的代表,那么自然会引出这样的判断:楔化了的“柱面”可能是由许多大小不等的窄长的 $\{10\bar{1}1\}$ 面与 $\{10\bar{1}0\}$ 面平行地交替连接而成.于是我们初步设想了一个楔化面的模型,见图 9.



(a) 楔化面外形

(b) 楔化面侧视

图 9 楔化表面结构的示意

众所周知,晶体的生长外形虽然除了取决于本身的结构以外,还与生长溶剂、酸度、杂质、温度以及结构完整性等有关;但是生长条件和完整性的影响,通常只会改变平衡形态(由指数简单的晶面所围成的理想外形)中各个晶面的相对生长速度,使得某些晶面发育得大些或小些以至于消失,或者增加一些指数较高的新晶面;然而却不大可能使简单指数晶面转变为复杂指数晶面,更不可能通过一系列复杂指数面过渡到另一晶面,也不可能由若干复杂指数面混合组成一个弯曲晶面.因此,我们认为  $\text{LiIO}_3$  的楔化现象或许是下述原因引起的:在酸性较强和温度较低的溶液中,锥面的六角形边缘更易于吸附某些杂质而被抑制了生长,以致柱面逐渐收缩.

## 七、碘酸锂晶体的宏观缺陷

$\text{LiIO}_3$  晶体中常见的宏观缺陷(肉眼能见的疵病)有裂隙、隧道、包裹体、缩团等.除隧道以外,其它疵病的缘由是一般所了解的.

在晶种静置法生长中,生长表面附近的扩散层溶液由于比重较小而沿着柱面和锥面上升,至锥顶处汇合成为一股湍急的生长涡流,因此锥顶的生长物质供应很不充分,容易生成管状缺陷即“隧道”.若锥顶有一段平刃,则往往在平刃的两端形成一对隧道.当平刃缩短时,隧道也相应靠拢,随着平刃的消失而锥顶变为尖端,隧道又合并成一条.如蒸发速度变慢涡流逐渐减弱,则隧道还会自行“愈合”以至消失(图 10).

消除宏观缺陷的措施有:(1)改善原料和溶液的纯化方法;(2)选择优质晶种和最佳切型;(3)晶种生长面朝下并作往复的旋转运动;(4)控制适当的过饱和度及恒定的生长

温度。下面要着重讨论晶种切型与宏观完整性的关系问题。

在 S5 号实验中,我们选用了大小不等的六角锥体和两个垂直于 Z 轴切割的晶片作为晶种,生长结果见表 5。情况表明,用带锥晶种生长的晶体,其宏观完整性随晶种柱面间距的增大而

表 5 S5 号实验中各类晶种的生长结果

晶 种 类 型	柱面间距 (mm)	晶体的宏观缺陷	
		裂 隙	包 裹 体
六 角 锥 体	>28.5	严 重	多
六 角 锥 体	28.5—21.5	中 等	少
六 角 锥 体	<21.5	无	少
Z 切 晶 片	32.5	无	无

(生长温度 70°C, pH = 7.5)

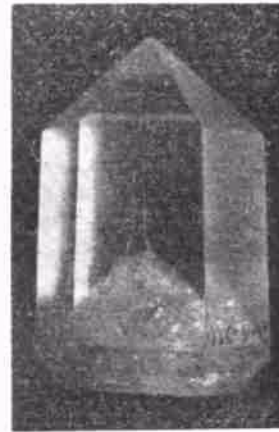


图 10 晶体中的“隧道”

变差;而 Z 切晶种虽然较大,但长出的晶体并无绵裂或包裹体。因此可以初步得出结论,要生长直径较大的晶体,就必须用 Z 切型的晶种。以后,我们通过多次实验反复证实了这个结论。其中 S24 号实验,同时用四种不同切型的晶种作了比较,其切型按晶种截面与 Z 轴的夹角来区分,即 90° (Z 切), 60° (制作倍频元件的切角), 48° 和 42°15' (六角锥体中各锥面的自然倾角) 四种,见图 11。生长结果(表 6)说明,晶种切角越接近 90° 者,晶体越不容易开裂;切角越接近锥面倾角者,晶体越易开裂;切角处于两者之间者,晶体的裂隙程度介乎中间状况。

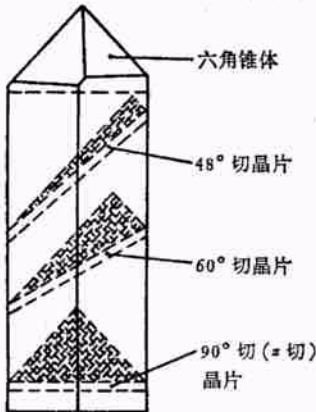


图 11 碘酸锂晶种的四种切型

表 6 不同切型晶种的生长结果

晶 体 号	晶 种 切 型	晶 种 质 量	晶 体 情 况
S 24 (4)	六角锥体	不裂,自然表面	充 满 绵 裂
S 24 (1)	六角锥体	不裂,表面磨过	绵 裂 严 重
S 24 (6)	~48° 切	不 裂	裂 隙 很 多
S 24 (2)	~60° 切	不 裂	有 7 条 裂 缝
S 24 (7)	~60° 切	有 1 条 裂 纹	有 5 条 裂 缝
S 24 (3)	~90° 切	有 2 条 裂 纹	有 1 条 裂 缝

(生长温度 70°C, pH = 7.0)

因为晶种的锥面是在生长后期(包括降温初期,此时的酸度、温度、过饱和度及杂质浓度等与生长初期有差异)长成的,故这种旧基底与新条件下的生长基元之间可能产生点阵匹配上的矛盾而导致裂隙的出现。Z 切晶片在恢复了平衡生长形态后所长成的不透明六角锥具有完整的新锥面,故在相同条件下继续生长时不易开裂。若晶种切角介于两者之间,则从图 11 可以看出,晶种左右两侧也是在不同生长阶段长出的,所以虽然差异程度不如六角锥体的晶种那样大,但比起 Z 切晶种的情况来说还是较为不利的,因此晶体的宏观完整性也必然介于两者之间。



## 参 考 资 料

- [1] F. R. Nash, J. G. Bergman, G. D. Boyd and E. H. Turner, *J. Appl. Phys.*, **40** (1969), 5201.
- [2] S. Haussühl, *Phys. Status Solidi*, **29** (1968), K159.
- [3] Tetsutaro Umezawa, Yuichi Ninomiya and Sizuo Tatsuoka, *J. Appl. Cryst.*, **3** (1970), 417.
- [4] A. Rosenzweig und B. Morosin, *Acta Cryst.*, **20** (1966), 758.
- [5] J. L. DeBoer, F. Van Bolhuis, R. Olthof-Hazekamp und A. Vos, *Acta Cryst.*, **21** (1966), 841.
- [6] J. Liebertz, *Z. Phys. Chem.*, **67** (1969), 94.
- [7] P. H. Egli and L. R. Johnson, "Ionic Salts", P. 212. «The Art and Science of Growing Crystals».
- [8] 山东大学化学系: "ADP 单晶的均一生长问题——生长缺陷和 pH、杂质影响的初步探讨", (1964).