

DAST 晶体的生长与表征

武 聪,孟大磊,庞子博,徐永宽,程红娟

(中国电子科技集团公司第四十六研究所,天津 300220)

摘 要:根据实验获得的亚稳区范围为指导,采用籽晶-溶液降温法进行对 4-N,N-二甲氨基-4'-N'-甲基-氮杂茛的对甲苯磺酸盐(DAST)晶体的生长,获得了 2 颗尺寸较大的 DAST 晶体。X 线衍射(XRD)图谱分析发现有较强的(004)面和(006)面的特征峰,光致发光谱(PL)测试发现 573.5 nm 处存在 $N(CH_3)_2$ 基团产生的特征峰,601.6 nm 处存在二甲氨基和磺酸盐基分子间电荷转移过程产生的特征峰,647 nm 存在由烯双键产生的特征峰,通过晶体的 XRD、PL 光谱测试,证实了实验制备的晶体为 DAST 晶体。同时,还测试了晶体的维氏硬度,以及使用原子力显微镜(AFM)及微分干涉显微镜对晶体的表面形貌进行了观测。

关键词:对甲苯磺酸盐(DAST);生长;表征;表面形貌

中图分类号:TM22;TN384 **文献标识码:**A

Growth and Characterization of DAST Crystal

WU Cong, MENG Dalei, PANG Zibo, XU Yongkuan, CHENG Hongjuan

(China Electronics Technology Group Corporation No. 46 Research Institute, Tianjin 300220, China)

Abstract: Using the metastable zone range for guidance, DAST crystal was grown by the seed-solution cooling method. We got two larger size of DAST crystals. There were strong (004) and (006) surfaces characteristic peaks in the XRD pattern. In the PL spectra, the peak at the 573.5 nm was expected to occur from the dimethylamino group ($N(CH_3)_2$) present in DAST crystal. There was the electron transfer characteristic peak at 601.6 nm, the electron transfer occurred between two molecules through the ionic interaction between the dimethylamino and sulfonate groups. The characteristic peak generated by the olefinic double bond was at 647 nm. Through XRD and PL spectral test, it was confirmed that the prepared crystal was DAST crystal. The Vivtorinox hardness test of DAST crystal was carried out, and the surface morphology of DAST crystal was observed by AFM and the differential interference microscope.

Key words: DAST; growth; characterization; surface morphology

0 引言

有机非线性晶体 4-N,N-二甲氨基-4'-N'-甲基-氮杂茛的对甲苯磺酸盐(DAST)因其具有高的非线性系数、光电系数及较低的介电常数^[1-3],是迄今效率最高的太赫兹非线性晶体^[4],可用于太赫兹发射源与检测器。1989年, Marder 等在《Science》期刊上首次报道了具有二阶非线性光学特性的 DAST 晶体^[5]。

DAST 晶体属于有机吡啶盐类晶体,生长有机晶体一般采用溶液法进行,由于 DAST-甲醇溶液体系亚稳区狭窄导致溶液过饱和度不稳定^[6],而且各文献报道的亚稳区范围略有不同,使得生长形状完整高质量的 DAST 晶体很难。因此,我们通过实验

测定了 DAST-甲醇体系的亚稳区范围,并以此为指导进行了籽晶-溶液降温法晶体的生长。DAST 晶体属于硬度低材料,其硬度值到底是多少鲜有报道,我们通过实验测定了 DAST 晶体维氏硬度值,还进行了晶体表征及表面形貌的观测。

1 实验

1.1 DAST 晶体生长

实验采用籽晶-溶液降温法生长有机 DAST 晶体,晶体生长是在 DAST-甲醇溶液体系亚稳区范围内进行的。实验首先测定了不同浓度下 DAST-甲醇体系的溶解温度和结晶温度,从而得到 DAST-甲醇溶液体系的亚稳区曲线(见图 1)。根据实验得到的亚稳区开展了 DAST 晶体的生长实验,配制

600 mL浓度为 30 g/L 的 DAST-甲醇溶液,籽晶尺寸为 1 mm×1 mm×(0.3~0.5) mm 和 3 mm×3 mm×(0.3~0.5) mm,在适当温度放入籽晶,实验降温曲线如图 2 所示,降温速率 0.117 °C/h。

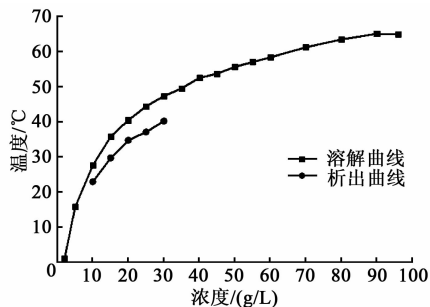


图 1 DAST-甲醇溶液体系的亚稳区曲线

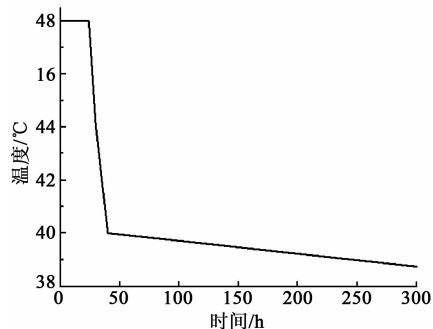


图 2 籽晶-溶液降温法生长 DAST 晶体降温曲线

1.2 DAST 晶体测试

将实验制备的 DAST 晶体进行(001)面的原子力显微镜(AFM)和微分干涉显微镜表面形貌测试、维氏硬度测试、X 线衍射(XRD)和 PL 测试。XRD 扫描范围为 10°~80°,波长 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$,步宽为 0.02 (°)/min。PL 谱用拉曼(Raman)测试仪进行测量,激光器波长为 514 nm。

2 实验结果与讨论

采用籽晶-溶液降温法生长 DAST 晶体(见图 3),晶体在 120 °C 干燥 30 min,获得 DAST 晶体的尺寸约为 12.5 mm×12 mm×(1~2) mm 和 12 mm×11 mm×(3~5) mm,由图可知,DAST 晶体表面有少量的吸水变色和裂纹,这可能是由于晶体从生长溶液中取出时吸收了空气的水分而变色,裂纹可能是由于晶体的生长速率过快导致的。

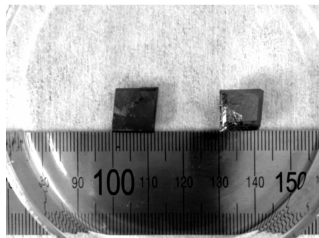


图 3 籽晶-溶液降温法生长的 DAST 晶体照片

2.1 维氏硬度测试

对 DAST 晶体进行了维氏硬度测试,测试结果如表 1 所示。DAST 晶体的维氏硬度值仅为 22.87,DAST 晶体属于硬度低,脆性大的晶体材料。

表 1 DAST 晶体维氏硬度测试结果

维氏硬度/MPa		平均值/MPa	
22.5	23.7	22.4	22.87

2.2 XRD 测试

DAST 晶体(001)面的 XRD 测试图如图 4 所示,按照文献[7]中数据计算出的理论值,对比 XRD 测试结果(见表 2),XRD 测试图中出现了较强的(004)面峰,同时还存在(006)面峰,由此可初步证实所制备的晶体为 DAST 晶体。表中, θ_{cal} 为计算值, θ_{exp} 为理论值。

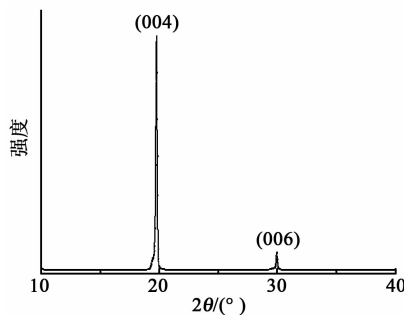


图 4 DAST 晶体的 XRD 图

表 2 XRD 测试结果与理论值对比表

$2\theta_{\text{cal}}/(\text{°})$	$2\theta_{\text{exp}}/(\text{°})$	晶面
19.86	19.76	(004)
29.99	29.94	(006)

2.3 PL 测试

经测试软件数据分析,PL 谱中存在 3 个明显的峰值(见图 5),与文献[8]报道基本一致。573.5 nm 是由 DAST 晶体中 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 基团产生的特征峰。601.6 nm 处的峰是由另一个声色团(磺酸盐基团)中扭曲的分子间电荷转移过程时产生的特征峰,该分子中的电子激发形成中等极性的状态,这个极性激发态经历了一个从供体分子(二甲氨基)到受体分子(磺酸盐基团)间的电子转移,受体分子是通过自

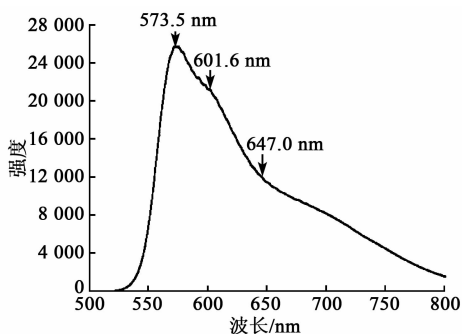


图 5 DAST 晶体的 PL 谱图

由旋转的单键连接的,这里的电子转移发生在具有离子相互作用的二甲胺基和磺酸盐基两个分子之间。647 nm 处是由烯双键产生的特征峰。

2.4 DAST 晶体表面形貌

DAST 晶体(001)晶面的微分干涉显微镜显微形貌如图 6 所示,由图可知,晶体表面有类似生长台阶的表面缺陷,这可以用二维成核理论解释^[9],假设若干个二维的核子同时存在,然后在当前层面的横向生长完成前形成新的层面,然后生长小丘在之前的(001)面上发展开来^[10],由于高的溶质传递,生长速度的波动导致了生色团和甲苯磺酸盐的不规则堆积,而甲苯磺酸盐导致了如生长层般的表面缺陷,图 7 为 DAST 晶体(001)面的 AFM 形貌,由图可看出生长层形貌^[11]的存在。由于 DAST 晶体表面缺陷的存在,直接影响到其测试及应用性能,因而对 DAST 晶体进行表面加工很必要。

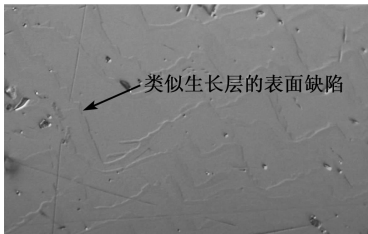


图 6 DAST 晶体(001)晶面的微分干涉显微镜形貌($\times 100$ 倍)

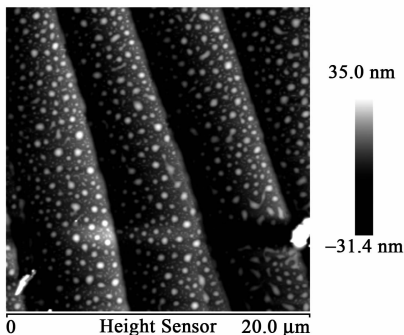


图 7 DAST 晶体(001)面的 AFM 形貌

3 结束语

通过籽晶-溶液降温法进行 DAST 晶体的生长,可获得较大尺寸的 DAST 晶体,实验获得晶体尺寸为 $12.5 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times (1 \sim 2) \text{ mm}$ 和 $12 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times (3 \sim 5) \text{ mm}$ 。DAST 晶体的(001)面的 AFM 和微分干涉显微形貌显示,晶体表面存在有类似生长层的表面缺陷。DAST 晶体维氏硬度值仅为 22.87,这为今后晶体的加工工艺提供了指导。

参考文献:

[1] 姚建铨,路洋,张百钢. THz 辐射的研究和应用新进展[J]. 光电子激光,2005,16(4):503-510.
YAO Jianshuan, LU Yang, ZHANG Baigang. Study

and new development of THz radiation[J]. Photoelectron Laser,2005,16(4):503-510.

- [2] 曾体贤,赵北君,朱世富,等. 红外非线性光学晶体 CdSe 生长与性能表征[J]. 人工晶体学报,2009,38(2):326-329.
ZENG Tixian,ZHAO Beijun,ZHU Shifu, et al. Growth and performance characterization on infrared nonlinear optical crystals CdSe[J]. J Syn Cryst,2009,38(2):326-329.
- [3] 胡永红,陈晓,管珺,等. 新型有机非线性光学材料 L-酒石酸脲晶体生长研究[J]. 人工晶体学报,2008,37(6):1546-1550.
HU Yonghong,CHEN Xiao,GUAN Jun, et al. Growth study of L-urea on new-type organic nonlinear optical crystals[J]. J Syn Cryst,2008,37(6):1546-1550.
- [4] HAN P Y,TANI M, PAN F, et al. Use of the organic crystal DAST for terahertz beam applications[J]. Opt Lett,2000,25:675.
- [5] CHANG X A,CHEN D,ZANG H G, et al. New progress of research on nonlinear optical crystals[J]. Journal of Synthetic Crystals,2007,36(2):327-333.
- [6] HAJA HAMEED A S,YU W C,CHEN Z B, et al. An investigation on the growth and characterization of DAST crystals grown by two zone growth technique [J]. Journal of Crystal Growth,2005,282:117-124.
- [7] MARDER S R,PERRY J W,YAKMYSHYN C P. Organic salts with large second-order optical nonlinearities [J]. Chem Mater,1994,6(8):1137-1147.
- [8] KARTHIKEYAN C, HAJA HAMEED A S, SAGAYA J, et al. Spectroscopic investigation on the efficient organic nonlinear crystals of pure and diethanolamine added DAST [J]. Molecular and Biomolecular Spectroscopy,2013,115(2013):667-674.
- [9] 吴棱,黄炳荣,李兆基,等. 有机非线性光学材料 DAST 的合成和结构[J]. 厦门大学学报(自然科学版),1999,38(suppl. 1):407-407.
WU Ling,HUANG Bingrong,LI Zhaoji, et al. Synthesis and structure of DAST organic nonlinear optical crystals [J]. Journal of Xiamen University,1999,38(suppl. 1):407-407.
- [10] HAJA HAMEED A S,ROHANI S,YU W C, et al. Surface defects and mechanical hardness of rapidly grown DAST crystals[J]. Journal of Crystal Growth,2006,297(1):146-151.
- [11] 武聪,孟大磊,庞子博,等. 有机非线性光学晶体 DAST 籽晶表面研究[J]. 压电与声光,2016,38(2):278-280.
WU Cong,MENG Dalei,PANG Zibo, et al. Surface study for the seed of DAST organic nonlinear optical crystals [J]. Piezoelectrics & Acousto-optics,2016,38(2):278-280.