

K_2ZnCl_4 晶体中 OH^- 杂质的存在形态 及其红外光谱的研究*

张存洲 俞 平** 张万林 张光寅

(南开大学物理系)

摘要 K_2ZnCl_4 晶体中 OH^- 的存在形态。在实验中观察到存在两种不同形态的 OH^- ，并就其对晶体物理性质的影响作了讨论。

关键词—— K_2ZnCl_4 晶体，红外光谱，热分析谱，核磁共振谱。

1. 引 言

铁电晶体 K_2ZnCl_4 在一定温度范围内具有无公度结构，杂质对它的电学和光学性质有很大的影响。在退火过程中，居里点的介电峰值逐渐升高并发生位移，由孤子晶格所造成的热滞后区减小，介电尾部显示出的孤子湮灭速率减慢^[1]。经过长时间退火以后，晶体中存在较大的散射颗粒，使得无公度结构相变的布里渊散射研究至今无法进行，同时对电光、旋光以及双折射的研究带来很大影响。

水溶性生长法生长出来的 K_2ZnCl_4 晶体中存在 OH^- 杂质。张光寅等人发现经过退火以后除去的杂质是水^[2]。K. Gesi^[3] 以及 P. Prelovsek 等人^[3] 注意到杂质对 A_2BX_4 类晶体无公度结构的影响，但对杂质的存在形态未做深入研究。 K_2ZnCl_4 晶体中 OH^- 杂质存在形态的研究可能对晶体物性研究中的一些现象做出解释，同时，为减少 OH^- 杂质含量及引起的空隙、为控制晶体生长条件和热处理过程提供一定的依据。

基于上述考虑，我们对 K_2ZnCl_4 晶体中 OH^- 杂质的存在形态进行了红外光谱、核磁共振谱以及差示热分析谱等方面的研究。结果表明晶体中 OH^- 杂质是以聚集态和分散态两种形态存在的，在退火过程中这两种形态有不同的表现。通过对结果的分析，我们对晶体中杂质与物性关系进行了讨论。

本文 1988 年 3 月 26 日收到，修改稿 1988 年 12 月 16 日收到。

* 国家自然科学基金资助课题。

** 硕士生，现为天津大学物理系教师。

2. 单晶样品的制备和实验条件

晶体的生长采用恒温蒸发及旋转籽晶的方法。按固定摩尔比 2:1 配置优级纯 KCl 和分析纯 $ZnCl_2$ 的饱和水溶液, 其中 $ZnCl_2$ 可过量 2%, 但对结果影响不大。恒定温度为 $30^\circ C$, 生长周期为 15 天, 得到在 a, b, c 3 个方向尺度约 $30 \times 40 \times 50 \text{ mm}^3$ 的晶体。晶体具有完整的晶面, 典型的晶面为 (010)、(110)、(131), 呈无色透明。晶体中不存在大的散射中心, 如包裹物、生长云纹及其它宏观缺陷。

晶体用湿的线锯切割, 表面用金相砂纸磨过以后用 0.5 M 的金刚石研磨膏抛光。退火温度为 $200^\circ C$ 。红外光谱用 170SX 傅里叶红外光谱仪测量。紫外-可见-近红外光谱用 UV-365 光谱仪测量。用 JNM-4H-100 型核磁共振波谱仪测量了 1H 的 NMR 谱。差示热分析 (DTA) 和热重分析 (TG) 是用国产 LOT-2 型差热谱仪进行的, 参照物为 Al_2O_3 , 升温速率为 $5^\circ C/min$, 称样重量为 18.20 mg。

3. 实验结果

K_2ZnCl_4 晶体的紫外-可见-近红外透射光谱和中红外的透射光谱实验结果分别示于图 1 和图 2。这一结果类似于 Rb_2ZnCl_4 晶体的光学性质^[4]。由实验得知 K_2ZnCl_4 晶体的基本吸收边在 200 nm, 可见波段和近红外波段没有明显的结构。在中红外光谱中, 560 cm^{-1} 处的吸收峰为基本晶格振动模的倍频峰, 这可由文献^[5]关于晶体的基本晶格振动在 280 cm^{-1} 附近有一较强的吸收峰的报道所证实。OH⁻ 杂质形成的缔合峰是非常强的。按照晶体中结晶水的点群分析, Sartori 等人^[6]估算了 H_2O 的简正振动频率在晶体中的位移。伸缩振动频率位移的平均值为 $-90 \sim -500 \text{ cm}^{-1}$, 弯曲振动的升高不超过 50 cm^{-1} 。参照图 2, 我们认为 3528 cm^{-1} 和 3421 cm^{-1} 分别对应于 $\nu_3(B_2)$ 和 $\nu_1(A_1)$ 模, 1607 cm^{-1} 对应于 $\nu_3(B_1)$ 模, 3215 cm^{-1} 和 1411 cm^{-1} 对应于另外一种形态的 OH⁻ 杂质的伸缩振动和弯曲振动。

退火造成的 OH⁻ 杂质红外峰的变化如图 3 所示。图 4 是由透射光谱数据按照比尔-

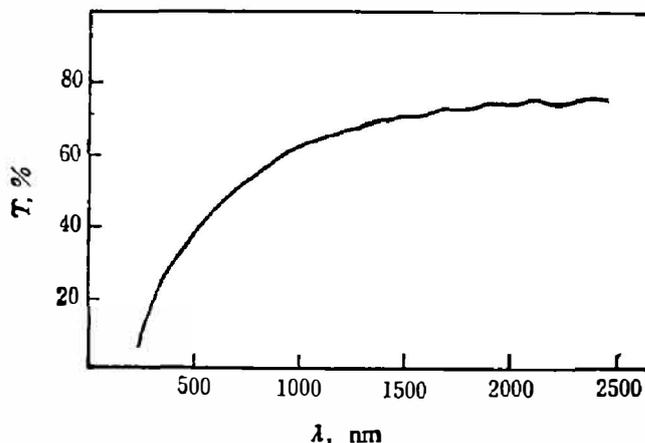


图 1 K_2ZnCl_4 的紫外-可见-近红外透射光谱

Fig. 1 UV-visible-near IR transmission spectrum of K_2ZnCl_4 .

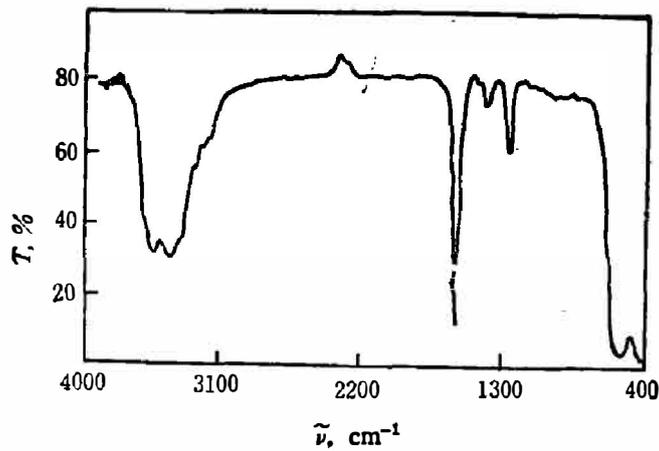
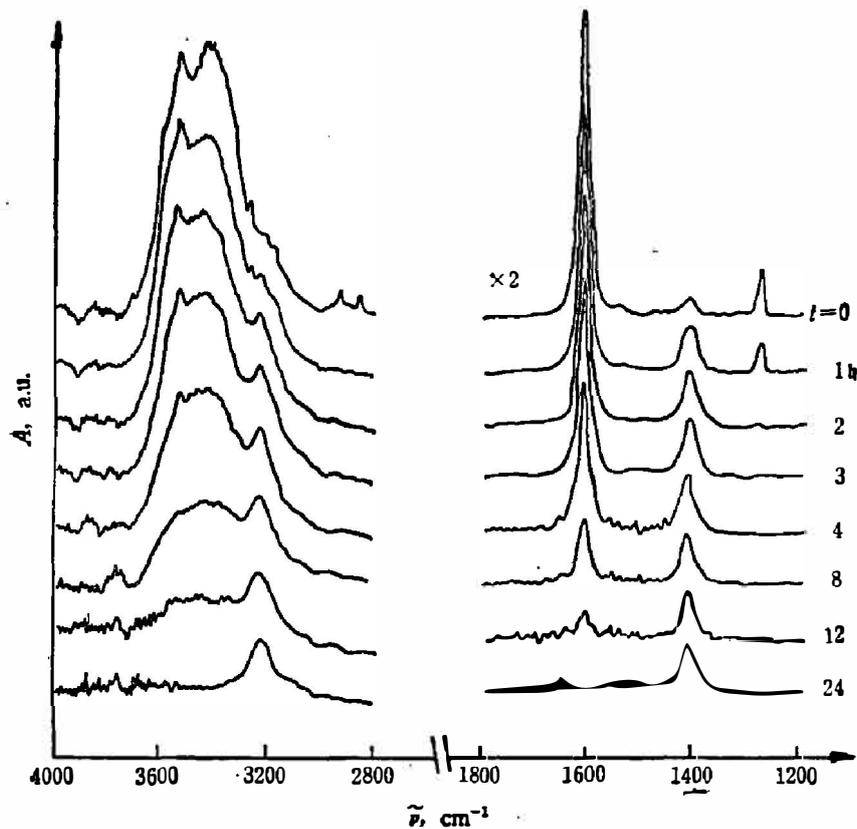
图 2 K₂ZnCl₄ 的中红外透射谱Fig. 2 Middle IR transmission spectrum of K₂ZnCl₄.

图 3 不同退火时间的红外吸收谱

Fig. 3 Infrared absorption spectra of the samples with different annealing time.

朗伯定律计算的 OH⁻ 浓度随退火时间的变化。从图中可以明显看出 OH⁻ 的吸收峰分为两类。波数 3400~3600 cm⁻¹ 及 1607 cm⁻¹ 峰属出第一类, 它们是单调下降的; 3215 cm⁻¹ 和 1411 cm⁻¹ 峰属于第二类, 它们首先有一个增强的趋势, 然后再单调下降。应注意图 4(a) 和 (b) 的纵坐标单位是不同的, 图 4(a) 所对应的下降趋势要比 (b) 对应的下降趋势快得多。经过长时间退火以后, 560 cm⁻¹ 峰显著降低(参见图 5)。退火同时造成 OH⁻ 平移和摆动振动模减弱, 这对应于 1000 cm⁻¹ 以下的台阶。

在核磁共振实验中, 可以通过线宽来确定 OH⁻ 是以束缚状态还是以游离状态存在。在

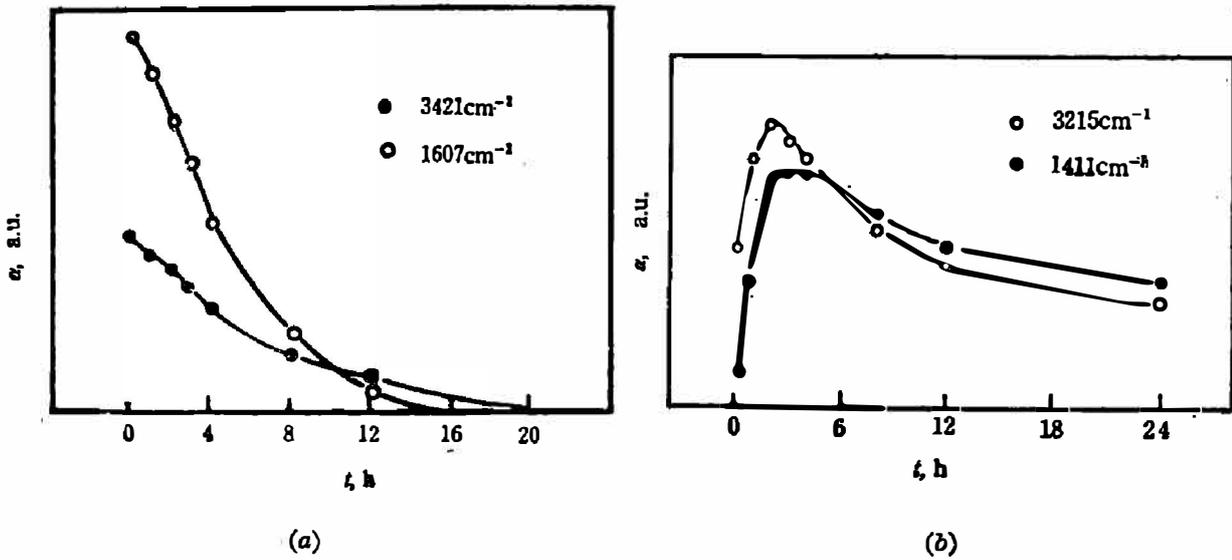


图 4 吸收系数 α 随退火时间的变化

(a) 高波数峰, (b) 低波数峰

Fig. 4 Absorption coefficient as a function of annealing time.

(a) high wavenumber peaks, (b) low wavenumber peaks.

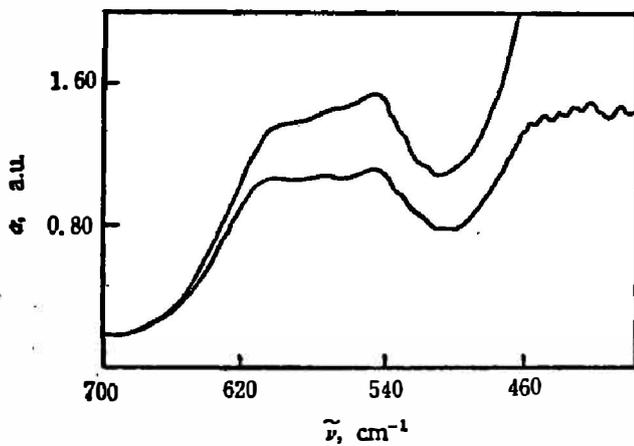


图 5 与 OH^- 平移和摆动有关的退火效应

Fig. 5 Annealing effect related to the translation and wiggle of OH^- .

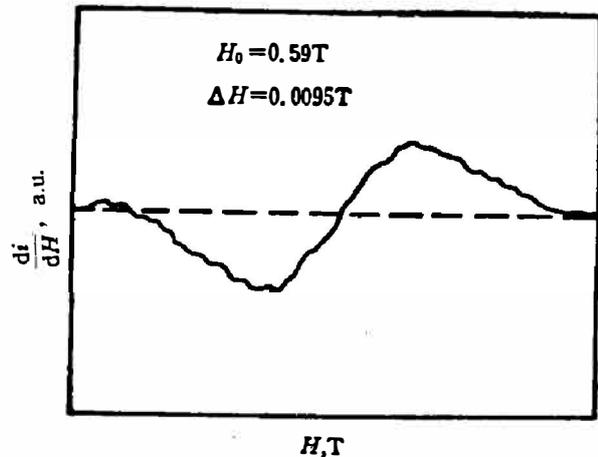


图 6 晶体中 ^1H 的 NMR 微分谱

Fig. 6 Differential NMR spectrum of ^1H in the crystal.

固体样品中, 不同环境的原子核所经受的磁场不同, 因而其共振频率有差异, 使核磁共振的谱线展宽. 在液态样品中, 由于分子间存在着快速运动, 邻近原子核的磁矩产生的局部场被平均为零, 同时显示出原子核外的电子层对核的作用, 谱线较窄. 根据这样一个原理, 结晶态水和游离态水的核磁共振谱的线宽是不一样的. 我们的实验表明, $H = 5\% \text{ mT}$ 处看到 ^1H 峰的线宽为 0.95 mT 参见(图 6), 这样就排除了晶体中的 OH 杂质以游离状态(如包裹物)存在的可能性.

在 DTA 和 TG 实验中观察到的现象是非常有趣的. 当温度上升到 60°C 时, DTA 曲线呈现出两个放热峰, 同时 TG 曲线表明此时存在重量损失(参看图 7). 为检验仪器的可靠性, 用该仪器测量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的差热谱, 得到与标准谱相同的结果.

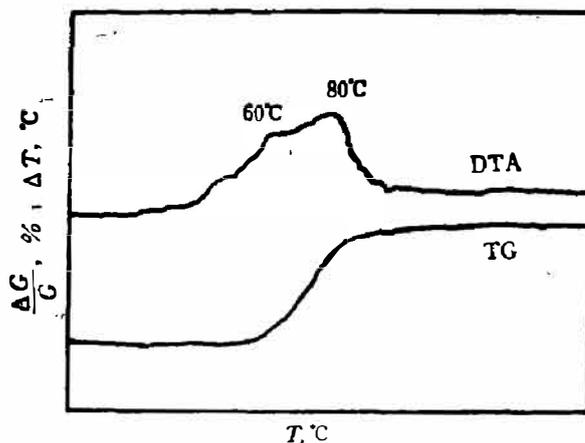


图 7 晶体的差示热分析和热重实验曲线

Fig. 7 Experimental results of DTA and TG in the crystal.

4. 讨 论

根据退火过程中晶体 OH⁻ 杂质红外吸收峰呈现的行为, 我们推断晶体中 OH⁻ 杂质是以两种形态存在的: 一种是聚集状态的 OH⁻ 杂质与第一类红外吸收峰(参见图 4(a))有关, 而分散状态则与第二类红外吸收峰(参见图 4(b))相对应。可以这样认为, 分散状态的 OH⁻ 杂质与晶格的作用力更强一些, 因此在退火过程中不易被除去; 聚集状态的 OH⁻ 杂质可在晶格中较自由移动, 在退火过程中可能存在扩散机制。从整个退火过程来看, 在退火的初始阶段, 分散状态的 OH⁻ 杂质是欠饱和的, 聚集状态的 OH⁻ 是过饱和的。升温到一定程度以后, 将同时发生部分 OH⁻ 杂质被激发参与同阳离子的配位和部分 OH⁻ 杂质逸出晶体。这两种作用的竞争效果造成两种不同存在形态的 OH⁻ 具有不同的行为: 聚集状态的 OH⁻ 杂质的红外峰单调下降, 而分散状态 OH⁻ 杂质是以高能态存在于晶格之中的, 经热激发以后引起放热现象, 这就解释了差示热分析中的放热峰, 而放热峰的双峰结构的起因, 还有待进一步研究。

核磁共振实验所得的线宽表明, 晶体中的 OH⁻ 杂质只能以束缚状态存在, 不可能是游离状态, 这对于 OH⁻ 杂质是聚集还是分散都是一样的。另外, 我们通过激光散射实验表明, 经过长时间退火以后, 晶体中留下了较大的散射中心, 其尺寸在 μm 量级。散射中心的大小与退火温度及速率有很大关系, 这与聚集状态的 OH 杂质的拆散过程和扩散过程有关。

由于聚集状态的 OH⁻ 杂质的拆散以及逸出晶体的时间很短, 所以一般在介电常数的测量中看不到它们的贡献, 只有在短时间的测量中会发现异常。晶体中 OH⁻ 杂质的存在对晶格结构的影响是不大的。K. Hamano 等人^[7]做了以 Rb 取代 K 杂质引起介电峰变化的实验。P. Prelovsek 等人^[3]认为杂质作为随机内场对孤子晶格的钉扎起决定作用。张光寅等人^[1]指出亚稳混沌孤子态是本征的而不是杂质的。由我们的实验结果来看, OH⁻ 杂质类似晶体中结构水的作用, 与替位式杂质是不同的。关于这个问题我们将另文讨论。

致谢——南开大学分析测试计算中心对红外光谱测试提供了帮助, 物理系周达明和张春平

同志分别对核磁共振和紫外-可见-近红外光谱实验提供了帮助; 中国科学院物理所马文漪同志给予了多方面的支持, 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] Zhang G. et al., *Solid State Commun.*, **55** (1985), 275.
- [2] Gesi K., *J. Phys. Soc. Japan*, **45** (1978), 1431.
- [3] Prelovsek P. and Blinc R., *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17** (1984), 577.
- [4] Günter. P., Sanctuary R. and Rohner F., *Phys Stat. Sol.*, (a) **70** (1982), 583.
- [5] Echegut P. et al., *Solid State Commun.*, **50** (1984), 561.
- [6] Sartori G., Eurlani C. and Damiani A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8** (1958), 119.
- [7] Hamano K., Ema K. and Hirotsu S., *Ferroelectrics*, **36** (1981), 343.

THE EXISTING FORM OF THE OH⁻ IMPURITY IN K₂ZnCl₄ CRYSTAL AND ITS INFRARED SPECTRA*

ZHANG CUNZHOU, YU PING**, ZHANG WANLIN, ZHANG GUANGYIN

(Department of Physics, Nankai University, Tianjing, China)

ABSTRACT

The form of OH⁻ in K₂ZnCl₄ crystal is investigated by infrared spectroscopy, DTA and NMR methods. Two different forms of OH⁻ are observed, and their effect on the physical properties of the crystal is discussed.

* Project supported by the Fund of the Natural Sciences of China.

** Department of Physics, Tianjing University.