

水热法合成 KTP 晶体的红外光谱研究

谢浩¹, 裴景成^{1*}, 亓利剑², 钟增球¹

1. 中国地质大学地球科学学院, 湖北 武汉 430074
2. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

摘要 采用 Nicolet 550 型傅里叶变换红外光谱仪, 对不同世代水热法合成 KTP 晶体的不同晶面进行了镜反射法红外光谱测试, 与助熔剂法合成 KTP 晶体的红外光谱测试结果进行了比较, 并估算了不同世代样品中羟基的浓度。测试主要针对水热法合成 KTP 晶体比较发育的(100)、(011)和(201)晶面, 分基频区和指纹区两个区段进行。研究表明, 水热法合成 KTP 晶体中 OH⁻ 的伸缩振动存在明显的方向性特征, 其中 [100]方向吸收明显, 并且其频率比助熔剂法合成 KTP 提高约 30 cm⁻¹。样品中的羟基浓度依世代逐代下降, 羟基的存在抑制了 KTP 晶体的生长, 提高原料纯度对于提高晶体质量有重要意义。

关键词 水热法; 镜反射; 羟基浓度; 伸缩振动

中图分类号: O433.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1198-04

引言

20 世纪 80 年代, 随着激光技术的发展, 人们发现了许多新型的非线性光学晶体, 其中最令人瞩目的是被誉为“全能”倍频晶体材料的磷酸氧钛钾(KTiOPO₄ 简称 KTP)^[1]。

KTP 晶体最早是由 Zumsteg^[2]等采用水热法生长, 由于设备昂贵等原因逐步被助熔剂法所取代, 目前市场上 KTP 晶体的主要合成方法为助熔剂法。但助熔剂法 KTP 晶体的激光损伤阈值较低, 影响了晶体的应用, 而水热法 KTP 晶体的激光损伤阈值较高, 越来越引起研究人员的兴趣^[3, 4]。

研究发现水热法合成 KTP 晶体 b、c 方向晶体生长良好, 而 a 方向晶体生长缓慢, 从而导致晶体呈板状, 影响了晶体的使用效率。

本实验以不同世代的水热法合成 KTP 晶体为研究对象, 对样品进行红外光谱分析, 探讨晶体生长速度的方向性差异, 以期对合成方法有所改进。

1 样品与测试方法

1.1 测试样品的生长方法

实验采用水热法生长的 KTP 晶体。晶体生长以助熔剂法 KTP 晶体碎料为原料, 溶剂为 2.0 mol · L⁻¹ K₂HPO₄ +

0.1 mol · L⁻¹ KH₂PO₄ + 1wt% H₂O₂, 高压釜温度为 400~470 °C, 压力为 120~150 MPa, 生长区和溶解区温差为 20~70 °C^[5]。

第一代球形晶体是自发成核, 晶体尺寸较小。其后以球形晶(011)方向切片作为籽晶进行第二代晶体生长, 再以第二代晶体(011)切片作为籽晶进行第三代晶体生长, 依此类推, 晶体尺寸不断增大, 但 a 方向的生长速度非常缓慢。

本次实验对第一至第四代水热法 KTP 晶体(编号分别是 1 至 4 号)进行了红外光谱测试。样品详情见表 1。

1.2 仪器设备及测试方法

由于样品内部杂质裂隙较多, 主要采用 Nicolet 550 型傅里叶变换红外光谱仪及镜面反射附件对样品进行镜反射法测试, 并与助熔剂法合成 KTP 的红外测试结果进行比较。

镜反射红外光谱技术是目前宝石学领域广泛应用的测试技术, 不仅可以测出透射法测不出的指纹区光谱, 还可以测出样品中含量低但对鉴定样品极有意义的官能团的红外光谱。

KTP 为斜方晶系, 主要发育晶面有(100)、(011)和(201), 分别对 4 个样品的这三个晶面做了镜反射红外测试。镜反射红外测试要求样品有抛光或磨光的平面, 由于待测的水热法 KTP 晶体晶面平整光亮, 因此可直接对不同晶面进行测试, 而不必对样品进行特殊处理。由于红外吸收光谱中吸收最强的是中红外区的基频振动, 中红外区分为基频区

收稿日期: 2009-03-02, 修订日期: 2009-06-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(40572114)和高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060491504)资助

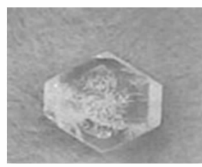
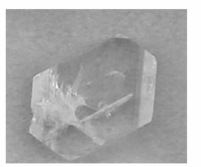

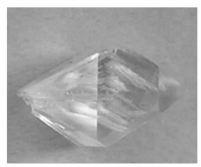
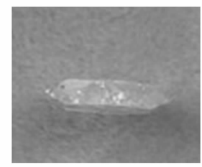
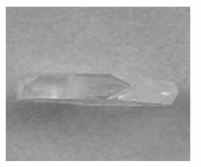
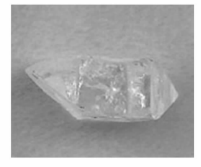
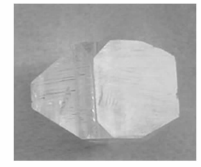
作者简介: 谢浩, 1978 年生, 中国地质大学地球科学学院博士研究生 e-mail: siobhanxie@163.com

* 通讯联系人 e-mail: leonpei_74@163.com

(又称官能团区)和指纹区^[6],因此测试分为 2 000~4 000 cm^{-1} 和 400~2 000 cm^{-1} 两个区段进行,分辨率分别设定为 8 和 4 cm^{-1} 。由于折射率在红外光谱频率范围的变化,导致镜反射红外光谱产生畸变^[7],使之难以准确的确定吸收峰的位置和特征,也难以与透射吸收光谱进行比较。为了将这种畸变的红外反射光谱校正为熟悉的红外吸收光谱,采用“Kramers-Kronig”转换对图谱进行校正^[8]。并将校正过的图谱与助熔剂法合成 KTP 的红外吸收图谱进行比对。

位置 and 特征,也难以与透射吸收光谱进行比较。为了将这种畸变的红外反射光谱校正为熟悉的红外吸收光谱,采用“Kramers-Kronig”转换对图谱进行校正^[8]。并将校正过的图谱与助熔剂法合成 KTP 的红外吸收图谱进行比对。

Table 1 Shape and size of the testing specimens

样品编号	1号	2号	3号	4号
晶体形态 (100)面				
晶体形态 (011)面				
尺寸(mm)	3 × 14.5 × 13.5	4.8 × 26 × 24	11 × 31 × 19	18.6 × 34 × 22

2 结果及讨论

2 000~4 000 cm^{-1} 区段的测试结果见图 1~图 4。

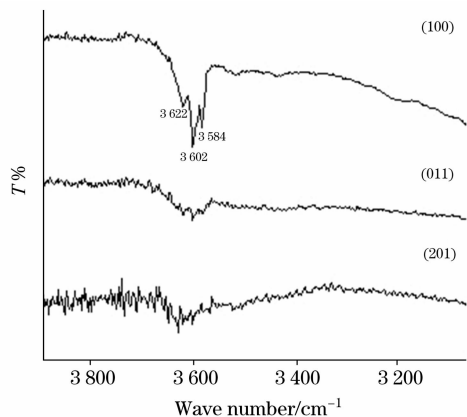


Fig. 1 Infrared reflectance spectra of various crystal faces of sample 1

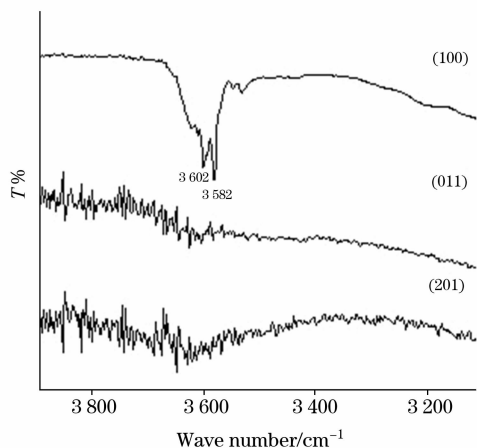


Fig. 2 Infrared reflectance spectra of various crystal faces of sample 2

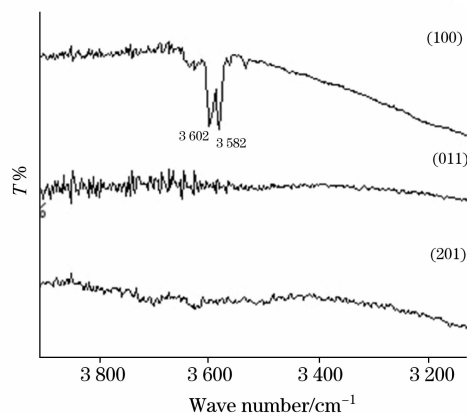


Fig. 3 Infrared reflectance spectra of various crystal faces of sample 3

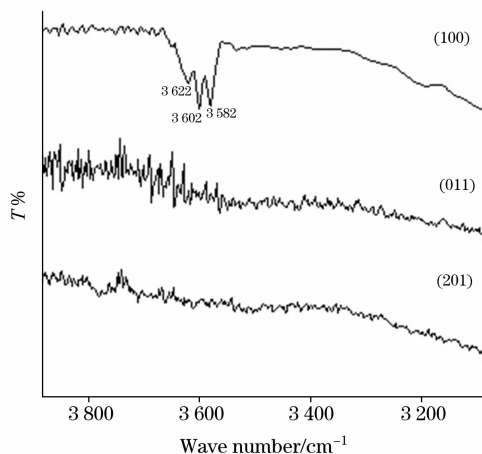


Fig. 4 Infrared reflectance spectra of various crystal faces of sample 4

镜反射红外光谱具有各向异性的特点,当材料对称性较低时,不同方向的被测平面其晶格面网不同,则它们对红外

光的吸收特点也不同,但这种差异通常较小^[8]。从图 1~图 4 可以看出样品的镜反射红外光谱存在明显的各向异性特点,[100]方向在 3 580 至 3 620 cm^{-1} 中有两到三个强吸收峰,其中 3 584 和 3 602 cm^{-1} 两个吸收峰尤为明显(不同样品这两个吸收峰有 1~2 波数的漂移)。而[011]和[201]方向在这个区域没有明显的吸收。

指纹区 400~2 000 cm^{-1} 区段的测试结果见图 5~图 8。指纹区的红外光谱同样具有明显的方向性。在 750~850 cm^{-1} 范围,[100]和[201]方向的谱线光滑,而在籽晶[011]方向上,这一区域出现 758, 787 和 822 cm^{-1} 三个强度相当的等距的吸收峰(不同样品这两个吸收峰有 1~2 波数的漂移)。

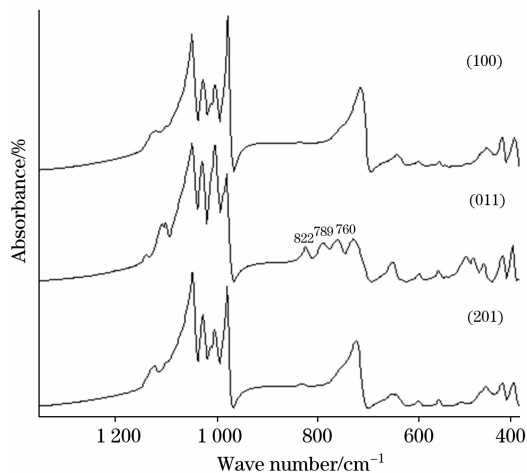


Fig. 5 Infrared reflectance spectra of various crystal faces of sample 1 at fingerprint area

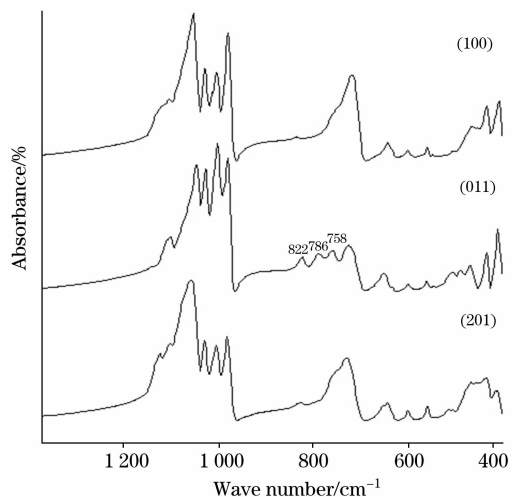


Fig. 6 Infrared reflectance spectra of various crystal faces of sample 2 at fingerprint area

参考两性化合物的 OH^- 伸缩频率处在约 3 660 cm^{-1} 到约 2 900 cm^{-1} 区域内^[9],将 3 580 至 3 620 cm^{-1} 范围中的强吸收归属为 OH^- 的伸缩振动。与助熔剂法合成的 KTP 晶体不同, OH^- 的伸缩振动频率在水热法 KTP 样品中相对较

高。如图 9 所示,虽然在两种样品中由磷酸氢根的基频振动造成的位于 2 887 cm^{-1} 的吸收非常一致^[10],但是在助熔剂法合成 KTP 样品中, OH^- 伸缩振动频率相比水热法样品向低波数方向偏移约 30 cm^{-1} 。

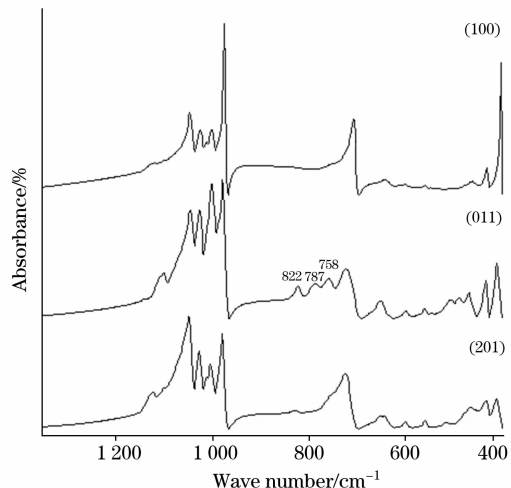


Fig. 7 Infrared reflectance spectra of various crystal faces of sample 3 at fingerprint area

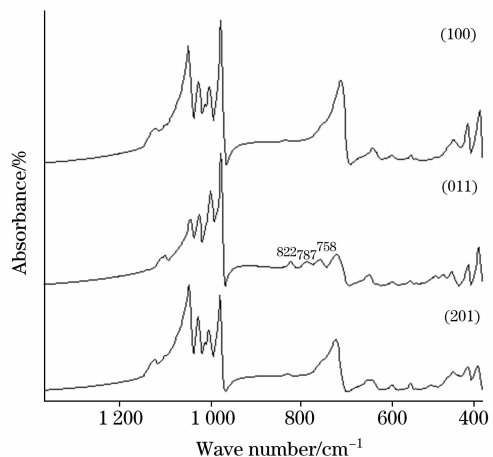


Fig. 8 Infrared reflectance spectra of various crystal faces of sample 4 at fingerprint area

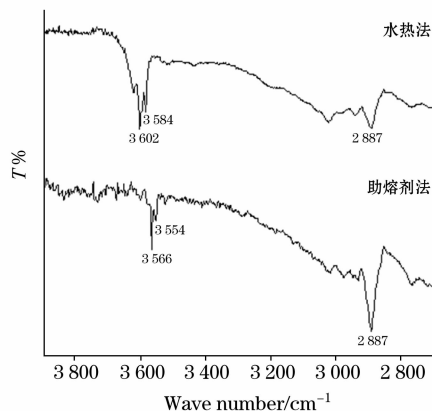


Fig. 9 Infrared reflectance spectra of hydrothermal grown and flux-melt grown KTP

OH⁻ 伸缩振动的方向性特征应该与羟基在晶体中的位置有关, [100]方向羟基的红外吸收特征明显, 推测该方向羟基的浓度较大。采用最强吸收 3 602 cm⁻¹ 处的吸收系数, 分别对 4 代 KTP 晶体的羟基浓度进行了估算。结果表明, 随着晶体生长世代的推进, 原料纯度逐步提高, 晶体中羟基的浓度显著降低, 晶体质量大幅提高。可以认为正是羟基的存在阻碍了晶体的生长, 所以晶体 a 方向生长速度缓慢。Fe³⁺ 的存在会帮助 OH⁻ 进入 KTP 晶格^[11], 而 OH⁻ 的进入会影响晶体的质量^[12]。ICP-MS 测试证实样品中确实含有 Fe³⁺, 且含量逐代降低, 详情将另文报道。因此, 提高原料纯度, 特别是杜绝 Fe³⁺ 的进入, 对于提高 KTP 晶体的质量

有重要意义。

3 结 论

水热法 KTP 的镜反射红外光谱具有明显的各向异性特征, [100]方向在 3 580 至 3 620 cm⁻¹ 中有 2~3 个强吸收峰, 羟基的伸缩振动明显; 籽晶所在的 [011] 方向在 750~850 cm⁻¹ 范围出现 3 个强度相当近等距的吸收峰。

样品中的羟基浓度逐代下降, 羟基的存在抑制了 KTP 晶体的生长, 提高原料纯度有利于提高晶体质量。

参 考 文 献

- [1] SHEN De-zhong(沈德忠). Journal of Synthetic Crystals(人工晶体学报), 2001, 30(1): 28.
- [2] Zumsteg F C, Bierlin J D, Gier T E. Journal of Appl. Phys., 1976, 47(11): 4980.
- [3] Loiseau T, Paulet C, Simon N, et al. Chem. Mater., 2000, 12(5): 1393.
- [4] Yanovskii V K, Voronkova V I, Losevskaya T Yu, et al. Crystallography Reports. 2002, 47: S99.
- [5] HUO Han-de, LU Fu-hua, QIN Shi-jie, et al(霍汉德, 卢福华, 覃世杰, 等). Superhard Material Engineering(超硬材料工程), 2006, 18(3): 59.
- [6] QI Li-jian, YUAN Xin-qiang, CAO Shu-min(齐利剑, 袁心强, 曹姝曼). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2005, 7(4): 21.
- [7] WU Jin-guang(吴瑾光). Technology and Applications of the Fourier Transform Infrared Spectroscopy(近代傅里叶变换红外光谱技术与应用). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1994.
- [8] YUAN Xin-qiang, QI Li-jian, ZHENG Nan(袁心强, 齐利剑, 郑南). Journal of Gems & Gemmology(宝石和宝石学杂志), 2005, 7(4): 17.
- [9] Farmer V C(V C 法默编著). The Infrared Spectra of Minerals(矿物的红外光谱). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 1982.
- [10] Dodd D M, Fraser D B. Am. Mineralogist, 1967, 52: 149.
- [11] Fakhruddin Ahmed, Roger F Belt, Gleb Gashurov. Appl. Phys., 1986, 60(2): 839.
- [12] Morris P A, Crawford M K, Jones B. Journal of Appl. Phys., 1992, 72(11): 5371.

The IR Spectroscopic Study of Hydrothermal Synthetic KTP

XIE Hao¹, PEI Jing-cheng^{1*}, QI Li-jian², ZHONG Zeng-qiu¹

1. Faculty of Earth Sciences of China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

2. Marine Geology National Key Laboratory of Tongji University, Shanghai 200092, China

Abstract In the present paper, different-generation hydrothermally grown KTP crystals were tested by the Nicolet 550 type FIR spectrometer with the reflective technique. They were studied on different crystal faces. Since the hydrothermally grown KTP crystal usually grows (100), (011) and (201) crystal faces, these faces were tested in different-generation products, and they were tested by two spectral wave bands, 2 000-4 000 and 400-2 000 cm⁻¹. The figures were compared with the flux-melt grown KTP crystal. In addition, making reference to the method of calculation about the consistence of OH⁻ in quartz, the consistence of OH⁻ in different -generation hydrothermally grown KTP crystals was estimated. In the hydrothermal grown KTP crystals, the stretching vibration of OH⁻ shows distinct directivity characteristic. The absorption at [100] direction is obvious and the frequency is about 30 cm⁻¹ higher than the flux-melt grown KTP. Each new generation weakened the consistency of OH⁻, which restrained the growth of the KTP crystal. Accordingly, increasing the purity of rough materials plays a very important role in improving the quality of the crystals.

Keywords Hydrothermal; Reflection; Consistence of OH⁻; Stretching vibration

* Corresponding author

(Received Mar. 2, 2009; accepted Jun. 6, 2009)