

# $\text{ZnWO}_4$ 晶体中W原子的配位数

汪泓 刘燕 周亚栋 陈纲

(北京工业大学)

胡伯清 顾本源

(中国科学院物理研究所)

1987年2月13日收到

## 提 要

本文依据X射线结构数据和 Raman 光谱测量,分析了闪烁体  $\text{ZnWO}_4$  单晶中W原子的配位情况. 得出在属黑钨矿结构的  $\text{ZnWO}_4$  中,认为W的配位数  $Z$  为6较4要合适些,即把发光中心看作是  $\text{WO}_6$  原子基团比  $\text{WO}_4^{2-}$  离子更合适些. 同时得到四条  $\text{ZnWO}_4$  晶体的 Raman 新谱线.

## 一、引 言

$\text{ZnWO}_4$  单晶是一种新型的、性能优良的闪烁晶体材料. 与现在已广泛使用或试用的闪烁晶体相比较,它具有一些独特的优点<sup>[1]</sup>. 对于  $\text{ZnWO}_4$  单晶的发光,认为起源于W—O原子基团<sup>[2]</sup>. Broch<sup>[3]</sup> 应用X射线结构分析, Scott<sup>[4]</sup> 等人应用 Raman 光谱实验分析,得到  $\text{ZnWO}_4$  晶体中W—O原子基团呈  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体结构. 于是一些人认为  $\text{ZnWO}_4$  的发光中心是  $\text{WO}_4^{2-}$  离子<sup>[2]</sup>. 而 Keeling<sup>[5]</sup> 则依据X射线分析,指出  $\text{ZnWO}_4$  中W—O原子基团呈  $\text{WO}_6$  八面体结构,即W原子的配位数是6,而不是4. 因此又有人认为  $\text{ZnWO}_4$  晶体的发光中心为  $\text{WO}_6$  原子基团<sup>[6]</sup>.  $\text{ZnWO}_4$  单晶中W—O原子基团呈  $\text{WO}_4^{2-}$  还是  $\text{WO}_6$  形式,对深入研究  $\text{ZnWO}_4$  的发光特性是很重要的. 我们依据X射线分析结果进行了分析计算,并通过 Raman 光谱实验分析,认为把  $\text{ZnWO}_4$  单晶中W—O原子基团看作  $\text{WO}_6$  八面体形式更合适些. 同时,在 Raman 谱的实验中,得到了  $B_g$  模的  $269\text{cm}^{-1}$ ,  $165\text{cm}^{-1}$ ,  $147\text{cm}^{-1}$  和  $A_g$  模的  $124\text{cm}^{-1}$  的新谱线.

## 二、 $\text{ZnWO}_4$ 单晶中 W—O 原子基团

由于对  $\text{ZnWO}_4$  晶体中 W—O 原子基团是  $\text{WO}_6$  还是  $\text{WO}_4^{2-}$  存在不同看法,我们依据  $\text{ZnWO}_4$  粉末的X射线结构分析实验数据<sup>[8]</sup>,进行了分析计算.

$\text{ZnWO}_4$  单晶属于单斜系,其空间群为  $P2_1/C(C_{2h}')$ . 它的晶体结构与  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$ ,  $\text{CoWO}_4$ ,  $\text{FeWO}_4$  和  $\text{MnWO}_4$  等晶体是相同的,同属黑钨矿型结构.  $\text{ZnWO}_4$  晶体晶格常数为:

$$\begin{aligned} a &= (4.720 \pm 0.010) \text{ \AA}, b = (5.700 \pm 0.005) \text{ \AA}, \\ c &= (4.950 \pm 0.005) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ 05' \pm 2'. \end{aligned}$$

表1  $\text{ZnWO}_4$  结构中原子混均坐标

| 原子              | $x/a$ | $y/b$ | $z/c$ |
|-----------------|-------|-------|-------|
| W               | 0.000 | 0.179 | 0.250 |
| Zn              | 0.500 | 0.674 | 0.250 |
| O <sub>I</sub>  | 0.220 | 0.110 | 0.950 |
| O <sub>II</sub> | 0.260 | 0.380 | 0.390 |

一个晶胞内包含两个分子,其中不等价的原子的混均坐标见表1.根据空间群四个对称操作,得到  $\text{ZnWO}_4$  结构中W原子配位形态如图1所示,W原子周围的  $\text{O}^{2-}$  呈畸变的八面体.

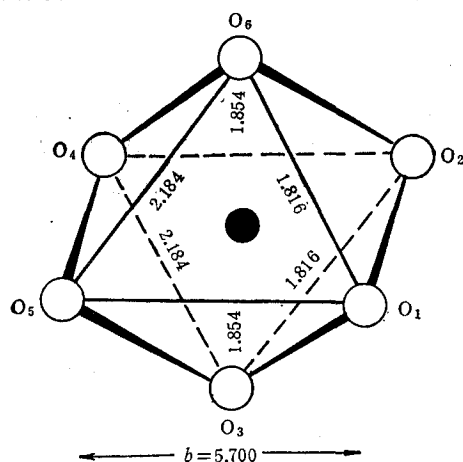


图1  $\text{ZnWO}_4$  结构中W原子配位形态图中标出了W—O原子间距(Å)

其中,畸变情况和相应原子间距位置对称性的对应关系为:正八面体- $\text{O}_h$ ,沿  $\text{O}_3$ - $\text{O}_6$  轴的压缩- $D_{4h}$ ,W原子沿  $b$  轴平移- $C_{2v}$ .由原子坐标关系,可得晶体结构(100)面和(001)面的投影如图2所示.图2中原子沿[100]密排的晶格可表为畸变了的  $ABABAB \cdots$  的形式,W原子和Zn原子各自被O原子包围呈畸变的六角密排晶格.图3表示  $\text{ZnWO}_4$  结构中  $\text{WO}_6$  和  $\text{ZnO}_6$  八面体形态.因而把W原子和周围的  $\text{O}^{2-}$  离子看作  $\text{WO}_6$  八面体(配位数为6)比  $\text{WO}_4^{2-}$  (配位数为4)更为合适些.

图2中六组W—O原子间距,有两组间距较之另外四组的大一些,易认为  $\text{ZnWO}_4$  中W—O原子基团构成的是  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体.

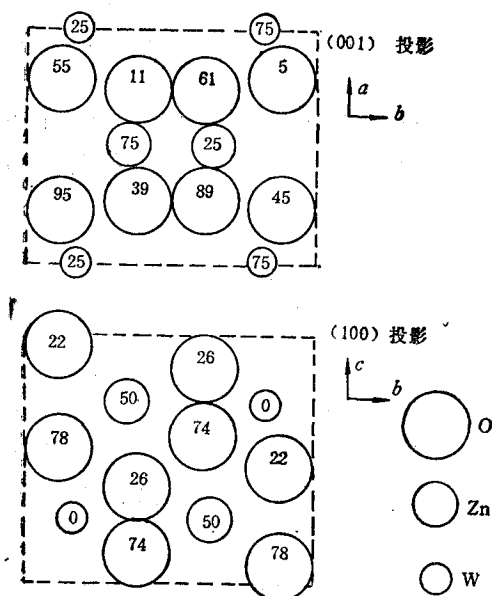


图2 在(001)和(100)投影的  $\text{ZnWO}_4$  晶胞

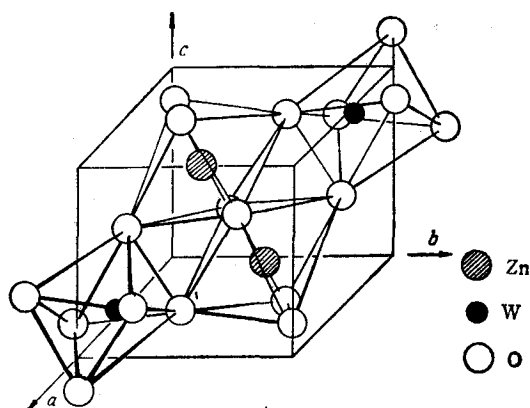


图3  $\text{ZnWO}_4$  结构中  $\text{WO}_6$  和  $\text{ZnO}_6$  八面体

而 Burns<sup>[8]</sup> 在对于过渡金属化合物中原子间距位置对称性和畸变情况方面的讨论中指出, 在一些硅酸盐晶体中, 尽管  $\text{S}-\text{O}$  间短键为  $2.04 \text{ \AA}$ , 两长键为  $2.67 \text{ \AA}$ , 该  $\text{S}-\text{O}$  多面体的配位数仍为 6. 对于  $\text{ZnWO}_4$  晶体,  $\text{W}-\text{O}$  间短键为  $1.816 \text{ \AA}$ , 两长键为  $2.184 \text{ \AA}$ ,  $\text{W}-\text{O}$  原子间距的偏离也应属于畸变八面体范围.

通过  $\text{ZnWO}_4$  晶体的 Raman 光谱分析, 进一步证实了我们的看法.

### 三、Raman 散射实验及结果分析

我们采用北京工业大学生长的  $\text{ZnWO}_4$  单晶, 由 X 射线定向切割成  $a-b-c$  面的六面体, 光学抛光后, 在室温下用 Spex-1403 型双光栅谱仪作 Raman 散射实验. 激光光源采用氩离子激光器, 波长为  $4880 \text{ \AA}$ . 在  $90^\circ$  散射配置下作了 12 种几何配置测量和验证, 得到对应于  $A_g$ ,  $B_g$  模式振动的典型的 Raman 谱, 见图 4.

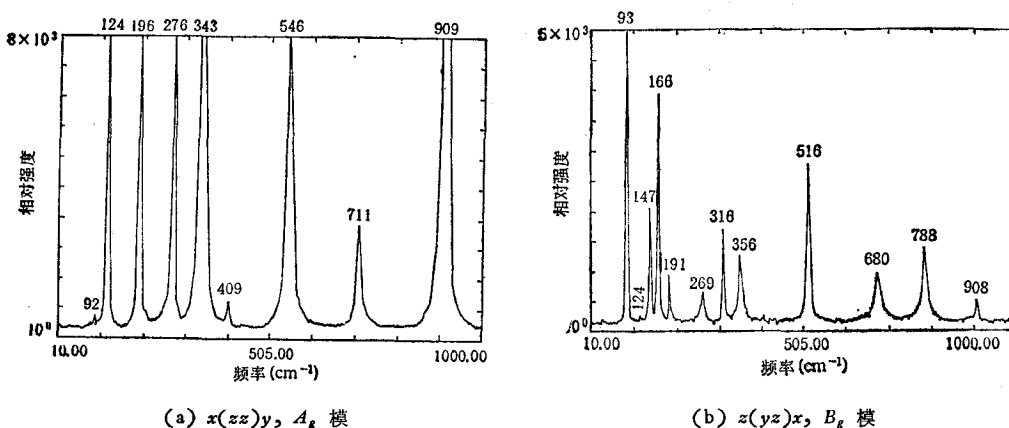


图 4  $\text{ZnWO}_4$  晶体的 Raman 谱

根据  $\text{ZnWO}_4$  晶体结构的对称性, 对晶格振动主振动模分析, 它的 Raman 活性模为  $8A_g + 10B_g$ . 用空间群商群分析  $\text{WO}_6$  八面体的内振动模, 得到的结果列于表 2.

表 2  $\text{WO}_6$  八面体振动模式

|   | 正八面体<br>$g_M$ (分子群) $O_h$ | 畸变的八面体<br>$g_M$ (畸变的分子群) $D_{4h}$ | 晶体中位置对称性<br>$g_S$ (位置群) $C_2$ | 晶格振动<br>$g_F$ (商群) $C_{2h}^1/T$ |
|---|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1 | $A_{1g}$                  | $A_{1g}$                          | $A$                           | $A_g$                           |
| 2 | $E_g$                     | $A_{1g} + B_{1g}$                 | $A + B$                       | $A_g + B_g$                     |
| 3 | $T_{2g}$                  | $B_{2g} + E_g$                    | $2A + B$                      | $2A_g + B_g$                    |

从  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体出发, 进行同样分析, 所得结果见表 3.

表 3  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体振动模式

|   | 正四面体<br>$g_M$ (分子群) $T_d$ | 晶体中位置对称性<br>$g_S$ (位置群) $C_2$ | 晶格振动<br>$g_F$ (商群) $C_{2h}^1/T$ |
|---|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1 | $A_1$                     | $A$                           | $A_g$                           |
| 2 | $E$                       | $2A$                          | $2A_g$                          |
| 3 | $2T_2$                    | $2A + 4B$                     | $2A_g + 4B_g$                   |

在表 4 左边,列出了  $\text{ZnWO}_4$  晶体的 Raman 谱实验结果,同时,列出了另几种与  $\text{ZnWO}_4$  属同晶型系列晶体的 Raman 谱结果,还列出了典型的含有  $\text{WO}_6$  正八面体的  $\text{Ba}_2\text{MgWO}_6$  晶体相应于  $\text{WO}_6$  的三个内振动模  $\nu_1(A_{1g})$ ,  $\nu_2(E_g)$  和  $\nu_3(T_{2g})$ . 表 4 的右边,列出了典型的具有  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体的  $\text{CaWO}_4$  晶体的 Raman 谱线以及  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体的内振动模  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_3(T_2)$ ,  $\nu_2(E)$  和  $\nu_4(T_2)$ . 在表 4 中,已给出  $\text{WO}_4^{2-}$  四面体的内振动模在  $\text{CaWO}_4$  晶体中的分裂结果.

对于  $\text{ZnWO}_4$  晶体,由于相邻的  $\text{WO}_6$  原子基团之间相互作用较大,因此,它们所产

表 4 Raman 谱线

|       | $\text{ZnWO}_4^*$ | $\text{CdWO}_4^{[11]}$ | $\text{NiWO}_4^{[9]}$ | $\text{WO}_6^{[12]}$                                                                | $\text{WO}_4^{2-}[4]$                                                               | $\text{CaWO}_4^{[4]}$                                                               |                  |
|-------|-------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| $A_g$ | 909               | 900                    | 890                   |    | 931 $\nu_1(A_1)$                                                                    |  | $A_g$            |
| $B_g$ | 788               | 775                    | 775                   |                                                                                     |    |                                                                                     | 833 $\nu_3(T_2)$ |
| $A_g$ | 710               | 710                    | 691                   |    |                                                                                     | 336 $\nu_3(T_2)$                                                                    |                  |
| $B_g$ | 680               | 690                    | 678                   |                                                                                     |    |                                                                                     | 380 $\nu_2(E)$   |
| $A_g$ | 547               | 550                    | 556                   |    |                                                                                     | 324 $\nu_4(T_2)$                                                                    |                  |
| $B_g$ | 516               | 520                    | 516                   |                                                                                     |    |                                                                                     | 336              |
| $A_g$ | 409               | 390                    | 424                   |    |                                                                                     | 336                                                                                 |                  |
| $B_g$ | 356               | 355                    | 380                   |                                                                                     |    |                                                                                     | 336              |
| $A_g$ | 344               |                        | 370                   |    |                                                                                     | 336                                                                                 |                  |
| $B_g$ | 315               | 310                    | 313                   |                                                                                     |    |                                                                                     | 336              |
| $A_g$ | 276               | 272                    | 288                   |    |                                                                                     | 336                                                                                 |                  |
| $B_g$ | 269               | 235                    |                       |                                                                                     |    |                                                                                     | 336              |
| $A_g$ | 196               |                        | 228                   |   |                                                                                     | 336                                                                                 |                  |
| $B_g$ | 191               | 180                    | 183                   |                                                                                     |  |                                                                                     | 336              |
| $B_g$ | 165               |                        | 155                   |  |                                                                                     | 336                                                                                 |                  |
| $B_g$ | 147               |                        |                       |                                                                                     |  |                                                                                     | 336              |
| $A_g$ | 124               |                        |                       |  |                                                                                     | 336                                                                                 |                  |
| $B_g$ | 92                |                        | 102                   |                                                                                     |  |                                                                                     | 336              |

\* 本文工作.

生的 Давыдов 分裂较大,有可能使得  $\text{WO}_6$  原子基团的某些低频内振动模,诸如弯曲内振动模湮没在 Давыдов 分裂之中,从而给  $\text{ZnWO}_4$  晶体内振动模的指派造成一定的困难. 然而对于内振动模中的伸缩模,由于其振动频率较高,相互作用强,可能仍保持其内振动模特性. 利用 Беджер 经验公式  $k = \frac{1.86 \times 10^5}{(r_0 - d_{ij})^3} \text{dyn/cm}^{[10]}$ , 半定量地计算并确定与  $\text{WO}_6$  原子基团中 W—O 原子的伸缩运动有关的内振动模. 上式中  $r_0$  是键长;  $d_{ij}$  是只与  $r_0$  所连接的两个原子种类有关的常数;  $k$  是力常数,它与伸缩振动的频率  $\nu$  有如下关系:  $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  (其中  $\mu$  为折合质量). 利用表 4 各晶体 Raman 频率的数据和各晶体 W—O 原子间距,定出 W—O 原子键相应的常数:  $d_{ij} = 1.147$ . 对  $\text{WO}_6$  畸变八面体的三组不同的键长计算其伸缩振动频率,将结果列在表 5 中. 由表 2, 表 5 的结果以及参照表 4 中与  $\text{ZnWO}_4$  同晶型系列的各个晶体 Raman 谱线的数据,可以认为:  $\text{ZnWO}_4$  晶体的 909  $\text{cm}^{-1}(A_g)$ , 788  $\text{cm}^{-1}(B_g)$  和 409  $\text{cm}^{-1}(A_g)$  模是与  $\text{WO}_6$  原子基团中 W—O 原子伸缩运动有关的内振动模. 由此得到表 4 中部分内振动模的指派关系. 由以上分析,我们得到

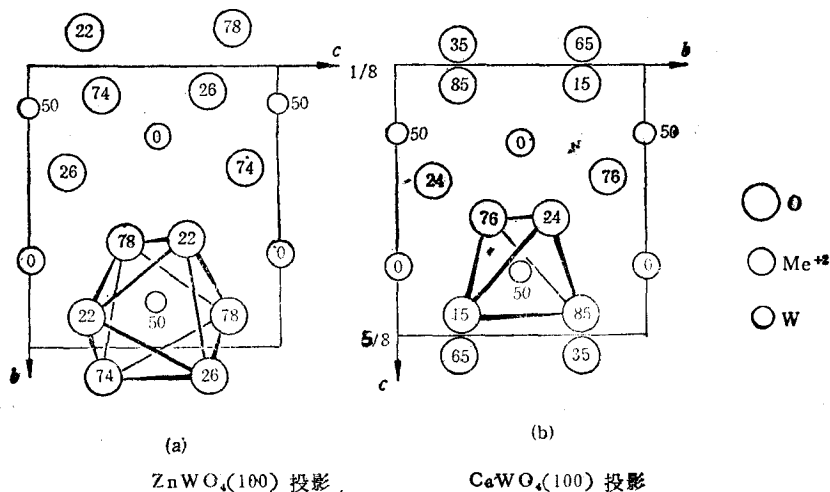
第一, 在  $\text{ZnWO}_4$  晶体中, W 原子周围的由三对不同键长联系的六个 O 原子在 Raman 谱线中产生了三条有关 W—O 原子伸缩振动的内振动谱线。W 原子与其周围的六个 O 原子是密切联系的, 组成了  $\text{WO}_6$  原子基团, 呈畸变的八面体。

第二, 尽管  $\text{ZnWO}_4$  晶体的对称性较低 ( $C_{2h}$  对称), 而且其中的  $\text{WO}_6$  原子基团是畸变的八面体, 但它仍然显示出与正八面体 ( $O_h$ ) 对称相联系的一些内振动模谱线。这说明, 对于研究  $\text{ZnWO}_4$  晶体的内振动模及有关物理性质, 可从氧八面体出发讨论问题。

第三, 从  $\text{ZnWO}_4$  晶体的 Raman 谱中, 我们得到了所有理论所预计的 10 个  $B_g$  模和 8 个  $A_g$  模, 其中包括了  $269\text{cm}^{-1}$ ,  $165\text{cm}^{-1}$ ,  $147\text{cm}^{-1}$  和  $124\text{cm}^{-1}$  这几条新谱线。另外,

表 5 由 Белжер 公式计算的内振动伸缩模频率与实验值的比较

| 晶体<br>键长<br>振动谱<br>( $\text{cm}^{-1}$ ) |                                     | $\text{ZnWO}_4$ | $\text{CdWO}_4$ | $\text{NiWO}_4$     | $\text{WO}_6$ | $\text{WO}_4^{2-}$ | $\text{CaWO}_4$ |
|-----------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|---------------------|---------------|--------------------|-----------------|
| $r_{10}$                                | $(\frac{1}{\lambda})_{\text{calc}}$ | 846             | 877             | 898                 | 769           | 919                | 902             |
|                                         | $(\frac{1}{\lambda})_{\text{exp}}$  | 909             | 900             | 890                 | 817           | 931                | 912             |
|                                         | 误差(%)                               | 6.9             | 2.6             | 0.90                | 5.9           | 1.3                | 1.1             |
| $r_{20}$                                | $(\frac{1}{\lambda})_{\text{calc}}$ | 779             | 753             | $(r_{10} = r_{20})$ |               |                    |                 |
|                                         | $(\frac{1}{\lambda})_{\text{exp}}$  | 788             | 775             |                     |               |                    |                 |
|                                         | 误差(%)                               | 1.1             | 2.8             |                     |               |                    |                 |
| $r_{30}$                                | $(\frac{1}{\lambda})_{\text{calc}}$ | 437             | 416             | 435                 |               |                    |                 |
|                                         | $(\frac{1}{\lambda})_{\text{exp}}$  | 409             | 390             | 424                 |               |                    |                 |
|                                         | 误差(%)                               | 6.8             | 6.7             | 2.6                 |               |                    |                 |
| 文献                                      |                                     | [7]             | [13]            | [5]                 | [14]          | [15]               | [16]            |



对于一些谱线的模式指派,不同于文献[9].

Raman 谱实验结果分析和X射线结构分析的结果表明,把  $\text{ZnWO}_4$  晶体中W原子周围的环境看作  $\text{WO}_6$  (6 配位)畸变八面体要更合适些. 顺便提出,本文也将  $\text{ZnWO}_4$  晶体和与之同晶型系列的几种晶体(如  $\text{CdWO}_4$ ,  $\text{NiWO}_4$  等)的 Raman 谱作了比较,如表 4 所示,并将属黑钨矿的  $\text{ZnWO}_4$  与属白钨矿的  $\text{CaWO}_4$  的晶体结构、Raman 谱作了比较,如图 5 和表 4 所示. 估计黑钨矿型晶体结构中,W的环境可能与  $\text{ZnWO}_4$  晶体W的环境有类似的情况.

工作中与中国科学院物理研究所许政一同志讨论过,王彦云、周棠和成希敏同志在本实验和准备工作中提供不少帮助,在此一并致谢.

### 参 考 文 献

- [1] 周亚栋等,硅酸盐学报, **14**(1986), 479.
- [2] O. H. 卡赞金等,无机发光材料,化学工业出版社(1980), 70.
- [3] E. K. Broch, *Z. Phys. Chem.*, **1B**(1929), 409.
- [4] J. F. Scott, *J. Chem. Phys.*, **49**(1968), 98.
- [5] R. O. Keeling, *Acta. Cryst.*, **10**(1957), 209.
- [6] G. Blasse *et al.*, *Z. Phys. Chem.*, **57S**(1968), 187.
- [7] O. C. Филиппенко и др., *Кристаллография*, **13** (1968), 163.
- [8] R. G. 伯恩斯,晶体场理论的矿物学应用,科学出版社,(1977), 131 页.
- [9] J. P. Lesne *et al.*, *Can. J. Spectrosc.*, **18**(3)(1973), 69.
- [10] М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Издательство АН СССР, (1955), стр. 367.
- [11] G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**(1975), 97.
- [12] P. Ahmad *et al.*, *Indian. J. Pure. Appl. Phys.*, **12**(1974), 489.
- [13] А. П. Чичагов и др., *Докл. АН СССР*, **166**(1) (1966), 87.
- [14] J. B. Goodenough *et al.*, Numerical Data and Functional Relationship in Science and Technology, edited by K. H. Hellwege, Springer, Berlin, (1970) Vol III, Chap. L/4a.
- [15] 周公度,无机结构化学,科学出版社,(1982), 335 页.
- [16] M. I. Kay *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **40**(2) (1964), 504.

## ANALYSIS OF THE COORDINATION NUMBER OF THE ATOM W IN $\text{ZnWO}_4$ SINGLE CRYSTALS

WANG HONG   LIU YAN   ZHOU YA-DONG   CHEN GANG

(Beijing Polytechnic University)

HO BO-QING   GU BEN-YUAN

(Institute of Physics, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The coordination number  $Z$  of the atom W in scintillator  $\text{ZnWO}_4$  is analyzed based on the X-ray structural data and Raman scattering experiment results.  $Z$  is suggested to be 6 that might be more reasonable than 4. It turns out that the luminescence center in  $\text{ZnWO}_4$  locates at the configuration of the atomic group  $\text{WO}_6$ , instead of  $\text{WO}_4^{2-}$ . We also present some new Raman lines expected by theoretical analysis.