

四磷酸铈锂的红外光谱研究

谢燕燕 张顺兴 袁刚

(中国科学院上海光机所)

提要: 本文报导了四磷酸铈锂(LNP)的红外光谱,对比五磷酸铈(NPP)和其它的稀土四偏磷酸盐的红外光谱,对 LNP 的结构特性作了探讨,解释了 LNP 中无羟基 OH 吸收和桥键 P—O—P 高频位移的现象,以及谱带裂分现象。

Study on infrared spectrum of neodymium lithium tetraphosphate crystals

Xie Yanyan Zhang Shunxin Yuan Gang

(Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia Sinica)

Abstract: Infrared spectrum of $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ (LNP) crystals is reported. Structural properties of LNP were explored in comparison with the infrared spectra of neodymium pentaphosphate (NPP) crystals and other rare-earth tetrametaphosphates. Phenomena such as nonabsorption of OH radicals, bridge bond P—O—P high frequency shift as well as band splitting are explained.

四磷酸铈锂有着很高的铈浓度($N=4.37 \times 10^{21}$ 原子/厘米³)、长的荧光寿命($\tau_f=120$ 微秒)和大的发射截面($\sigma_L=3.2 \times 10^{-19}$ 厘米²),很适于做微型激光器^[1]。

我们用溶剂法获得 LNP 单晶,成功地获得受激发射,并对其性能进行了广泛的研究。本文报导有关红外吸收光谱的一些研究结

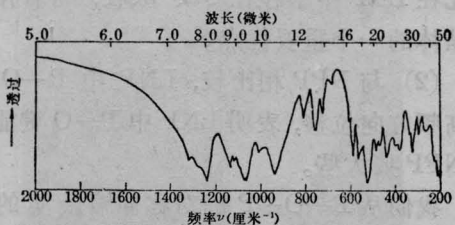


图1 从2000厘米⁻¹到200厘米⁻¹四磷酸铈锂的红外光谱
(粉末 KBr 压片)

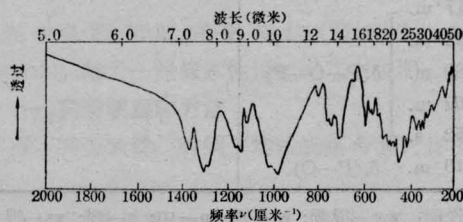


图2 从2000厘米⁻¹到200厘米⁻¹五磷酸铈的红外光谱
(粉末 KBr 压片)

果。红外光谱图用英国 PE-577 型光谱仪记录,粉末试样用 KBr 压片技术,晶体试样用厚度为 0.2 毫米薄片测量。

图1和图2分别示出了 LNP 和 NPP 的红外光谱图。红外光谱的研究帮助我们进一步了解 LNP 和 NPP 结构特性上的差异。

收稿日期:1980年3月20日。

图上分别显示出了LNP的(PO)₂基团和桥键P—O—P以及NPP的基团P=O和桥键P—O—P伸缩振动和变角振动频率,其峰强和峰值归属列于表1中。

表1 四磷酸铈锂和五磷酸铈的红外吸收谱中的振动频率

NdP ₅ O ₁₄ 归属	LiNdP ₄ O ₁₂ 归属
1365 s. $\nu_{as}(P=O)$	1315 vw. $\nu_{as}(PO_2)$
1300 vs. $\nu_s(P=O)$	1240 vs. $\nu_{as}(PO_2)$
1280 s. $\nu_s(P=O)$	1128 m. $\nu_s(PO_2)$
1172 s. $\nu_{as}(P-O)$	1110 w. $\nu_s(PO_2)$
1150 s. $\nu_{as}(P-O)$	1060 vs. $\nu_{as}(POP)$
1120 w. $\nu_{as}(P-O)$	930 vs. $\nu_{as}(POP)$
1020 s. $\nu_s(P-O)$	810 m. $\nu_s(P-O-P)$
980 vs. $\nu_{as}(P-O-P)$	758 m. $\nu_s(P-O-P)$
798 vw. $\nu_s(P-O-P)$	735 m. $\nu_s(P-O-P)$
760 w. $\nu_s(P-O-P)$	682 vw. $\delta(PO_2)$
745 w. $\nu_s(P-O-P)$	605 sh. $\delta(PO_2)$
725 vw. $\nu_s(P-O-P)$	585 m. $\delta(PO_2)$
710 m. $\nu_s(P-O-P)$	550 m. $\delta(PO_2)$
700 m. $\nu_s(P-O-P)$	520 vs. $\delta(PO_2)$
645 vw. $\nu_s(P-O-P)$	480 m. $\delta(POP)$
592 m. $\delta_{as}(P-O)$	455 w. $\delta(POP)$
570 w. $\delta_{as}(P-O)$	440 m. $\nu(M-O)$
560 w. $\delta_{as}(P-O)$	
540 w. $\delta_{as}(P-O)$	
517 m. $\delta_{as}(P-O)$	
492 m. $\delta_{as}(P-O)$	
480 m. $\delta(P-O-P)$	
469 m. $\delta(P-O-P)$	
452 s. $\delta(P-O-P)$	
410 m. $\delta_s(P-O)$	

说明: vw—很弱; w—弱; m—中; s—强; vs—很强; sh—肩峰。

图3中2136厘米⁻¹带是Nd³⁺从⁴I_{9/2}到⁴I_{11/2}跃迁的最高能量(此谱带一直至最低能量1613厘米⁻¹)。从3567厘米⁻¹开始的(最高至4132厘米⁻¹)谱带则属于Nd³⁺从⁴I_{9/2}到⁴I_{13/2}分支跃迁的一部分。同时观察到2220到2600厘米⁻¹P—O伸缩基频的倍频。

比较四磷酸铈锂和五磷酸铈的红外光谱图有以下两点区别:

(1) LNP晶体红外光谱图中在3500~

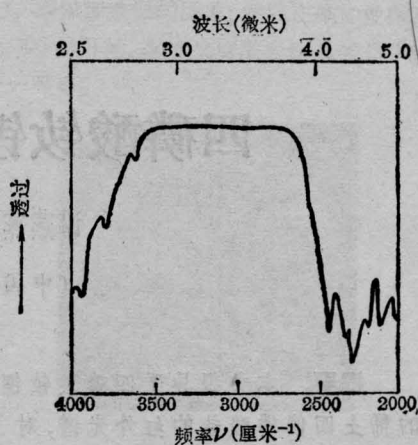


图3 从4000~2000厘米⁻¹LNP单晶片(0.2毫米厚)的红外光谱

2600厘米⁻¹之间没有吸收,表明不存在P—OH或边界水的吸收。这就说明用熔剂法生长的四磷酸铈锂晶体不包含H₂O或OH的影响(通常P—OH在2800厘米⁻¹,OH在3300厘米⁻¹附近^[2])。而五磷酸铈随着制备温度不同,在低温(500℃)下制备的NPP的P—OH吸收相当强,晶体寿命比较短,经过长时间退火,寿命才提高到~100微秒;但由于NPP是过磷酸盐,红外光谱图中仍表现出P—OH伸缩振动^[3]。对于LNP来说,由于Li⁺离子的存在,其Li—O键要比H—O键强,锂离子Li⁺填充了晶体间隙,能阻止氢进入晶体,使得H不可能存在于晶体中,故LNP晶体中不含有P—OH的影响。OH吸收是激光晶体中很有害的因素,它们很易吸收5300厘米⁻¹(⁴F_{3/2}—⁴I_{15/2})的Nd³⁺激发态的能量,产生双声子非辐射弛豫使荧光猝灭。因此在LNP中不存在OH⁻吸收,可看作是晶体的一个重要优点。

(2) 与NPP相比较,LNP中P—O键向高频方向位移,表明LNP中P—O键能较之NPP要大些。

我们从P—O—P的对称伸缩振动的多重结构观察LNP位于 $\nu_s \approx 682 \sim 810$ 厘米⁻¹,NPP位于 $\nu_s \approx 645 \sim 798$ 厘米⁻¹,LNP中P—O键向高频位移了~12厘米⁻¹(低频端位移

了 ~ 37 厘米 $^{-1}$)。振动频率数值可以用来衡量化学键的强度高, 化学键的伸缩振动频率愈高, 其键力常数便愈大, 因而化学键能就愈大。这种情况也可由晶体结构得到解释, LNP 中成环的四个 PO_4 四面体共享两个氧原子, 而 NPP 中部分四面体 PO_4 有三个氧原子与其它四面体共享, 相比之下, P—O—P 键较之 LNP 要弱一些。

比较四偏磷酸盐的红外光谱, 我们在 $1010\sim 1030$ 厘米 $^{-1}$ 区观察到 $\nu_{as}(P-O-P)$ 谱带的裂分, 高频位于 1060 厘米 $^{-1}$, 低频位于 930 厘米 $^{-1}$ 。 ν_s 多重结构处于 $682\sim 810$ 厘米 $^{-1}$ 光谱区。显然, P—O—P 振动谱带的裂分现象反映了构成四偏磷酸盐 (P_4O_{12}) 的四个 PO_4 四面体连接方式的对称性下降, 振动模式增加。

如果把 LNP 的红外光谱图和已发表的同类晶体的红外光谱图相比较^[4,5], 如 $RbEuP_4O_{12}$ 、 $LiEuP_4O_{12}$ 等就会发现这些晶体尽管反映基团振动的阴离子都属四偏磷酸根 (P_4O_{12}) $^{-4}$; 但它们的频率数值和谱带的强度都有明显的不同。其最大差异在桥键的价键振动—— $\nu_{as}(POP)$ 和 $\nu_s(POP)$ 光谱区,

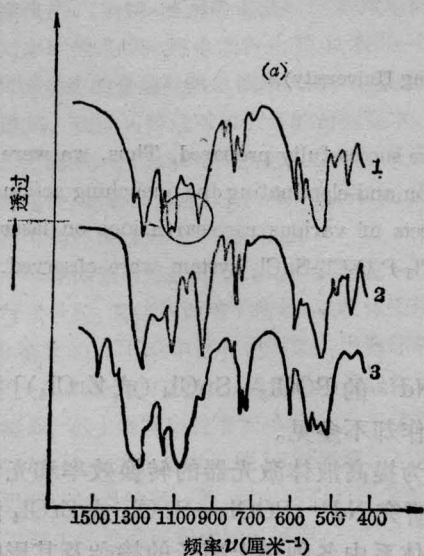


图 4(a) 二元偏磷酸盐的红外光谱

1. $LiNdP_4O_{12}$; 2. $LiEuP_4O_{12}$ ^[5];
3. $RbEuP_4O_{12}$ ^[5]

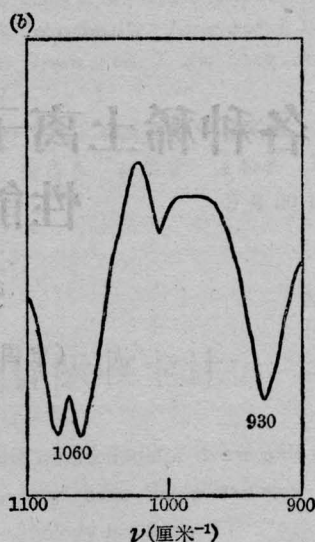


图 4(b) LNP 的 $\nu_{as}(POP)$ 裂分图

$\nu_{as}(POP)$ 存在着从弥散到裂分的趋势, 如图 4 所示。

$RbEuP_4O_{12}$ 属第 I 类 ν_{as} 位于 $1020\sim 1040$ 厘米 $^{-1}$ 区, 而 $LiEuP_4O_{12}$ 属第 II 类 ν_{as} 谱带裂分, 高频位于 1020 厘米 $^{-1}$, 低频位于 940 厘米 $^{-1}$, $LiNdP_4O_{12}$ 的裂分现象和 $LiEuP_4O_{12}$ 相似, 第 I 类和第 II 类晶体在谱带上的差异是因为 Li^+ 离子半径小, 极化能力强, 使阴离子 P_4O_{12} 环状结构发生畸变, 形成对称性较差的类环状或链状。而 Rb^+ 离子半径大, 极化能力较之 Li^+ 差, 对 (P_4O_{12}) $^{-4}$ 来说受阳离子影响小, 故形成对称性较好的环状结构。因此在光谱上反映出第 I 类谱带加宽, 振动数目减少, 第 II 类 $LiRP_4O_{12}$ ($R=Nd, Eu$) 的 P—O—P 谱带发生裂分。至于说 $LiNdP_4O_{12}$ 和 $LiEuP_4O_{12}$, 由于一价金属离子相同 (Li^+), 且 Nd 和 Eu 离子半径电子结构相近, 故反映在两者的整个红外光谱的形状、峰值位置和强度也相似。这说明它们两者晶体结构也相似。可以认为四磷酸铈铷的阴离子 (P_4O_{12}) $^{-4}$ 中 PO_4 四面体的排列是扭变了环或称为链状。

本工作曾得到上海原子核所红外小组大力支持, 在此表示感谢。(下转第 6 页)

表3 用9860染料锁模时的双光子荧光强度

次数	1	2	3	4	5
光强	很强	很强	很强	很强	很强

(3) 五甲川溶于1, 2-二氯乙烷中, 高于阈值2%工作, 实验结果如表4。

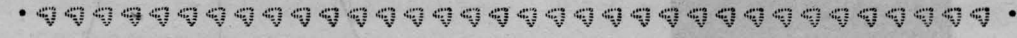
表4 用五甲川锁模时的双光子荧光强度

次数	1	2	3	4	5
光强	很强	很强	很强	很强	很强

在其他条件相同的情况下, 五甲川1, 2-溶于二氯乙烷中, Kodak 9860溶于1, 2-二氯乙烷中, 锁模情况较好, 而用十一甲川溶于丙酮中, 锁模情况差些。

参 考 文 献

[1] D. Uonder Linde; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1972, **QE-8**, 328.
 [2] 《激光参数测量》编写组, “激光参数测量”, 上海人民出版社, 1976, 6.

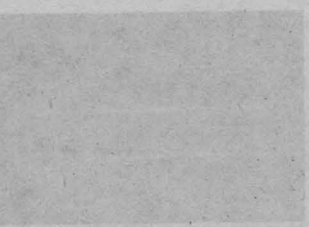


(上接第9页)

参 考 文 献

[1] T. Yamada *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1974, **45**, No. 11, 5096.
 [2] D. E. C. Corbridge, E. J. Lowe; *J. Chem. Soc.*, 1954, 493.

[3] B. C. Tofield *et al.*; *Mat. Res. Bull.*, 1974, **9**, 435~448.
 [4] Мадий В. А. и др.; *Неорганические материалы*, 1978, **14**, № 11, 2061.
 [5] К. К. Палкина и др.; *ДАН СССР*, 1976, **226**, № 2, 357~360.



次数	1	2	3	4	5
光强	很强	很强	很强	很强	很强