

# 四磷酸稀土锂晶体的生长和性能研究

谢燕燕 张顺兴 袁 刚

(中国科学院上海光机所)

倪朝周 马益林

(中国科学院上海有机所)

**提要:** 采用高温熔剂法合成了五种四磷酸稀土锂单晶  $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Eu, Ho, Er}$ )。对它们的主要的物理性质和光谱性质作了较为系统的研究。对  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  的吸收和荧光谱的研究表明,该晶体可能成为有希望的可见光区的激光材料。

## Growth and properties of $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$ crystals

*Xie Yanyan, Zhang Shunxing, Yuan Gang*

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

*Ni Chaozhou, Ma Yilin*

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

**Abstract:** Five kinds of lithium rare earth tetraphosphate crystals ( $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$ , where Ln represents Ce, Pr, Eu, Ho or Er) have been synthesized using high temperature flux method. Their physical and spectral properties have been investigated systematically. The study of the absorption and the fluorescence spectra of  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  shows that this crystal may be used as a promising laser material in the visible region.

四磷酸盐基质,目前基本上已系统研究了铽磷酸盐的光谱性质,但对其它稀土四磷酸盐光谱性质的研究甚少见;除铽外的其它稀土离子在可见和近红外有强的荧光,如 Ho、Er、Tm 等几种离子都是掺杂型  $\text{LiYF}_4$  激光材料的激活离子。 $\text{Ho}^{3+}:\text{LiYF}_4$  已获得从 0.7~2.9 微米的宽范围的受激发射<sup>[1]</sup>。我们认为像  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  (Eu、Ho、Er) 在可见和近红外区获得受激发射亦是有希望的。我们

制备了  $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Eu, Ho, Er}$ ) 六种晶体样品,并对这系列晶体的组成、物相、晶体的结构以及物理性质和光谱性质作了较为深入的研究。

### 一、晶体生长和化学组成

考虑到稀土元素性质上的相似性,参考

收稿日期: 1981年5月5日。

表1 LiLnP<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 化学组成分析数据\*

化合物名称	Ln <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)		Li <sub>2</sub> O(%)	
	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值	计算值
LiCe(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	35.82	35.45	61.75	61.32	3.20	3.23
LiPr(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	35.78	35.56	61.03	61.22	3.13	3.21
LiNd(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	36.15	36.02	60.56	60.79	3.15	3.20
LiEu(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	36.44	37.06	59.60	59.79	3.20	3.15
LiHo(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	38.20	38.73	58.70	58.20	3.03	3.06
LiEr(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	39.09	39.03	57.80	57.93	3.05	3.05

\* 组成分析数据按重量百分表示。

表2 LiLn(PO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 六种晶体的 X-射线粉末衍射数据

LiCe(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		LiPr(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		LiNd(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		LiEu(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		LiHo(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>		LiEr(PO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	
d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>	d(Å)	I/I <sub>1</sub>
6.72	15	6.68	14	6.71	18	6.68	33	6.62	59	6.60	48
5.81	9	5.79	9	5.78	14	5.74	10	5.69	10	5.71	9
4.95	9	4.93	10	4.92	9	4.87	8	4.71	12	4.69	7
4.38	16	4.37	13	4.37	16	4.35	13	4.31	20	4.31	22
3.97	100	3.97	100	3.95	100	3.92	100	3.88	100	3.88	100
3.88	13	3.88	8	3.87	11	3.84	8	3.80	12	3.80	14
3.25	9	3.24	8	3.24	8	3.31	8	3.30	12	3.30	9
								3.21	9	3.21	9
								3.11	12	3.11	7
2.99	11	2.98	9	2.96	8	2.94	8	2.91	14	2.96	14
2.89	10	2.88	8	2.87	11	2.86	10	2.84	11	2.85	12
2.77	19	2.76	27	2.75	24	2.74	17	2.71	32	2.71	37
2.73	10	2.64	8	2.63	8	2.68	8	2.66	9	2.66	10
								2.40	8	2.39	7
2.31	10	2.30	10	2.30	10	2.27	9	2.25	13	2.25	10
2.22	11	2.22	9	2.21	13	2.20	8	2.19	15	2.20	20
2.06	9	2.06	9	2.07	8	2.02	8	2.08	11	2.17	10
								2.04	12	2.04	7
1.98	9	1.97	10	1.97	13	1.95	8	2.02	12	2.01	7
								1.94	9	1.93	8
								1.82	8	1.89	10
				1.88	8						
1.82	9	1.82	8	1.81	16	1.79	8	1.78	16	1.77	10
1.78	9	1.77	8	1.77	7	1.76	8	1.75	28	1.74	10
								1.75	18		
								1.69	10	1.69	7
								1.64	9	1.64	18
								1.62	18		
1.65	11	1.64	17	1.64	11	1.63	12	1.61	17	1.61	9

LNP 相图, 因 LNP 是非一致熔化材料, 在制备四磷酸稀土锂时亦采用了类似于 LNP 相似的工艺, 即熔剂徐冷法。初始原料为

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (特纯试剂), NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (分析纯) 和 Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CeO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 纯度为 99.99%。前二者适当过量兼

作溶剂。采用配方为  $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Li}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5=1:12.7:15.7$ 。非三价稀土氧化物原料则换算成三价化合物进行化学计量比称重,混合后在  $750^\circ\text{C}$  多次加料熔化在铂坩埚内,坩埚容量是 70 毫升。化料后将铂坩埚放入立式电阻炉中生长,用 WZT-761 温度精密自动控制仪控温。详细控温顺序参见文献[2]。

采用上述步骤所得到的  $\text{LiCeP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  和  $\text{LiEuP}_4\text{O}_{12}$  均是较完整的晶粒。而  $\text{LiHoP}_4\text{O}_{12}$  呈方形或长方形片状,  $\text{LiErP}_4\text{O}_{12}$  呈细针状结晶,晶形小而不甚完整。根据差热分析测得相应 Er、Ho 磷酸盐的分解温度,发现这两种晶体的分解温度较轻稀土更低。故在生长中将晶体的恒温温度适当由  $950^\circ\text{C}$  降至  $920\sim 930^\circ\text{C}$ , 随这种改变后所得晶体外观质量有所改善。四磷酸稀土锂(稀土为 Ce、Pr 和 Eu)都加工磨制成一定尺寸的单晶片。

生长的晶体经化学分析测定与相应的计算值相符(见表 1)。说明研制的晶体组成符合化学式  $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$ 。

为了鉴定所生长的晶体的物相组成,作了 X-射线粉末衍射图,数据列入表 2。为便于比较同时也列入 LNP 数据。从粉末图的数据可以看到衍射花样均与 LNP 一致,因此可以认为这些四磷酸稀土锂晶体与 LNP 是

同晶相。但除最强线外其余的衍射线强度有些差别,而且 Er、Ho 的衍射图上出现较多的小峰。这可能是由于稀土离子的吸收系数不同之故。因 Er、Ho 吸收系数小,能出现的衍射峰就较多。

## 二、晶体结构

按上述制备方法,得到了五个四磷酸盐  $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$  (Ln—Ce、Pr、Eu、Ho、Er) 单晶,我们首先研究了  $\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$  的晶体结构。回摆和 Weissenberg 照片研究表明晶体属单斜晶系,具有  $2/m$  Laue 对称性,系统消光为:  $hkl$  型衍射,  $h+k=2n+1$ ;  $oko$  型衍射,  $k=2n+1$ ;  $hol$  型衍射,  $h, l=2n+1$  消光,空间群为  $C2/C$  或  $C2$ 。从 Weissenberg 照片上观察到该晶体与  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  晶体一样,表现出假正交晶系 Laue 对称性,但经仔细研究所有衍射照片,可以确定它为单斜晶系。由 Weissenberg 照片,得到其它晶体的晶胞参数列于表 3。

从表 3 看出这五个晶体与  $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$  晶体是同晶结构;还反映出随着稀土元素的原子序数的增加,晶胞体积缩小,密度增大,稀土离子浓度也增大,这与稀土离子半径随原子序数增加而收缩的事实相符。

表 3 稀土四磷酸盐  $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$  的结晶学参数

	$\text{LiCe}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiHo}(\text{PO}_3)_4$	$\text{LiEr}(\text{PO}_3)_4$
$a(\text{\AA})$	16.45	16.44	16.40	16.35	16.28
$b(\text{\AA})$	7.10	7.09	7.07	7.09	7.06
$c(\text{\AA})$	9.77	9.69	9.50	9.49	9.45
$\beta(\text{度})$	126	126	126	126	126
$V(\text{\AA}^3)$	923.41	913.74	891.12	889.77	878.70
$D_c(\text{克/厘米}^3)$	3.330	3.371	3.556	3.633	3.704
$\text{Ln}^{+3}$ 浓度(个/厘米 <sup>3</sup> )	$4.33 \times 10^{21}$	$4.38 \times 10^{21}$	$4.51 \times 10^{21}$	$4.49 \times 10^{21}$	$4.55 \times 10^{21}$

### 三、晶体的物理性质

生长的晶体带有相应三价稀土离子特征的颜色。在白光下测定了折射率,用比重瓶法测定了密度,数据列于表4。密度和折射率测量表明,随着稀土元素半径收缩,密度有规律地增加,折射率也显示出类似的规律性。理论密度与测试密度相差不大,表明结晶学参数测试是正确的,也证明属同晶结构。由晶体的差热曲线看出(图1)都具有一个明显的吸热峰,几种轻稀土元素分解温度在975~996°C,随离子半径收缩,分解温度略有降低,重稀土元素Ho、Er的磷酸锂盐的分解温度明显下降,同时定性看热效应也显著减小。

表4  $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$  晶体的某些物理性质

	颜色	分子量	密度 (克/厘米 <sup>3</sup> )	折射率 (白光)	分解 温度°C
$\text{LiCe}(\text{PO}_3)_4$	无色	462.95	3.255	1.606	996
$\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$	果绿	463.73	3.339	1.607	980
$\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$	粉紫红	467.07	3.400	1.611	975
$\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$	微红	474.79	3.476	1.607	975
$\text{LiHo}(\text{PO}_3)_4$	黄	487.76	3.666	1.616	840
$\text{LiEr}(\text{PO}_3)_4$	粉红	490.09	3.675	—	780

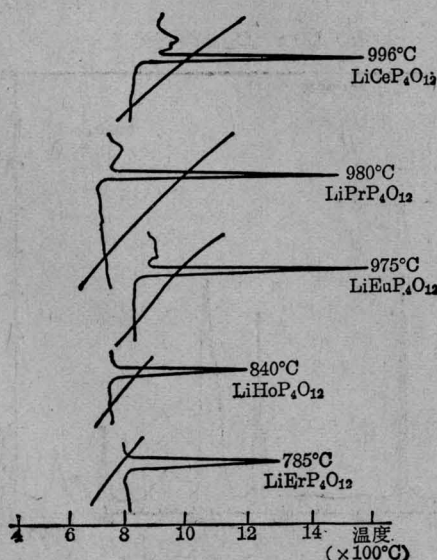


图1  $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$  晶体的差热曲线

### 四、晶体的光谱性质

#### 1. 红外光谱

我们用 PE-577 型红外分光光度计记录了一系列四磷酸稀土锂的红外光谱(图2)。样品采用 KBr 压片技术。图2显示了基团( $\text{PO}_2$ )和桥键(POP)的伸缩振动和变形振动频率。与四磷酸铈锂相比较<sup>[3]</sup>可以看出所有光谱的形状和峰值位置基本相似,该系列稀土四偏磷酸锂的桥键振动 $-\nu_{as}(\text{POP})$ 和 $\nu_s(\text{POP})$ 谱区都观察到谱带裂分,高频位于1060~1070厘米<sup>-1</sup>,低频位于925~935厘米<sup>-1</sup>,多重结构 $\nu_s(\text{POP})$ 处于680~810厘米<sup>-1</sup>。证明该系列晶体中 $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ 阴离子同 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 具有相同的阴离子构型。谱带的裂分表明磷酸盐四面体的变形和低的对称性导致振动带结构的复杂化。从红外光谱图可以确认阴离子 $(\text{P}_4\text{O}_{12})^{4-}$ 属链状结构。

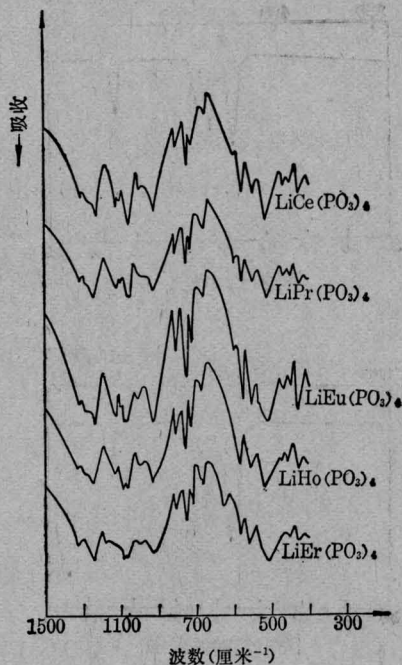


图2  $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$  晶体的红外吸收谱

#### 2. 吸收和荧光光谱

四磷酸稀土锂盐  $\text{LiLnP}_4\text{O}_{12}$  (Ln—Ce、

表5  $\text{LiLn}(\text{PO}_3)_4$  的吸收光谱和荧光光谱数据

晶体名称	激活离子	激发波长(毫微米)	发光波长(毫微米)	吸收波长(毫微米)
$\text{LiCe}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Ce}^{3+}$	290	380	3300
$\text{LiPr}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Pr}^{3+}$	460	518.7, 521.2; 533.7, 535.8; 604, 606.5; 635, 638.5; 721.2	443, 465, 478
$\text{LiNd}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Nd}^{3+}$	580	1048, 1317	参见文献[2]
$\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Eu}^{3+}$	375	590, 593.7; 612.5, 616.2; 700	
$\text{LiHo}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Ho}^{3+}$	630	674	
$\text{LiEr}(\text{PO}_3)_4$	$\text{Er}^{3+}$	390	460, 500, 540	

\* 由于  $\text{LiEu}(\text{PO}_3)_4$ 、 $\text{LiHo}(\text{PO}_3)_4$ 、 $\text{LiEr}(\text{PO}_3)_4$  尚未得到好的样品, 故没有测得吸收谱

Pr、Nd、Eu、Ho、Er) 的吸收和荧光光谱数据列于表5。吸收谱用 SP-700 型分光光度计记录。荧光谱用 MPF-4 荧光光谱仪测得, 其中  $\text{LiEuP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  用法国 H-20 单色仪测得。图3和图4分别给出四磷酸镨锂 ( $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$ ) 的吸收和荧光光谱。为了便于比较, 在此我们引入了文献[4]上  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  的吸收谱, 以及用法国 H-20 单色仪测定了

$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  的荧光谱(样品由长春应化所提供)。

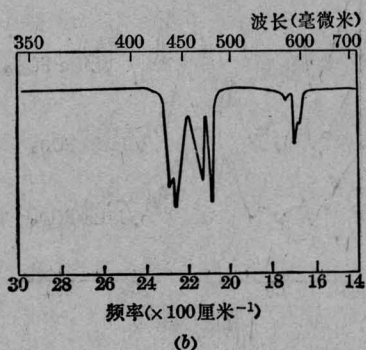
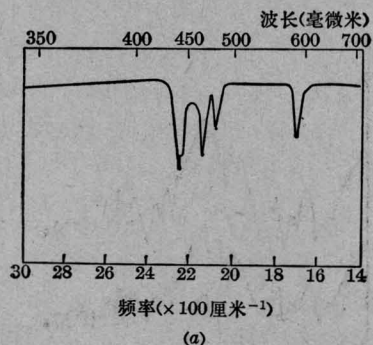
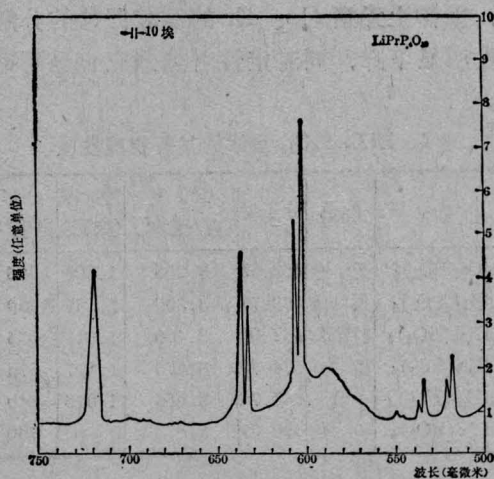
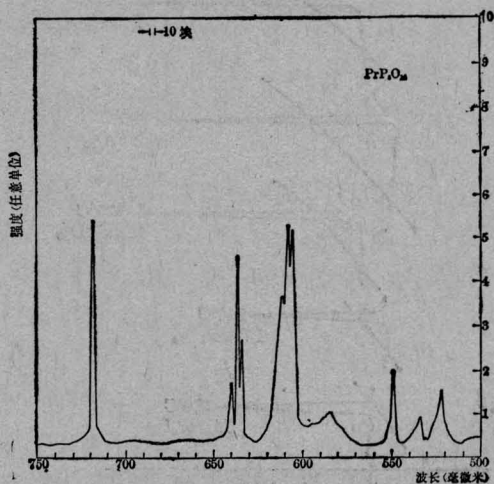


图3

(a)  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  在可见光区的吸收光谱(晶片厚 0.20 毫米); (b)  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  在可见光区的吸收光谱(晶片厚 0.191 毫米)



(a)  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  的荧光光谱



(b)  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  的荧光光谱

图4

试比较  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  和  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  在可见光区有宽的吸收带(从 440~490 毫微米), 呈现三个峰(集中在 447、472、483 毫微米), 位于绿蓝区域, 非常适合闪光灯泵浦。而  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  吸收在 443、465、478 毫微米。吸收谱形状非常相似, 只是波长略有位移。由荧光光谱看,  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  在室温下可见区有丰富的谱线, 参见表 6 和图 4(a)。分别在 520~540、606~608、633~641、717 毫微米形成带, 与此类似的  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  在 518.7~533.7、604~606.5、635~638.5、721.2 毫微米存在对应的谱线(图 4(b)), 只是波长略有位移而已。

表 6  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  和  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  的吸收谱和荧光谱

	$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$	$\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$
吸收峰值 (毫微米)	447 基态 $\rightarrow$ $^3\text{P}_3$ 472 基态 $\rightarrow$ $^3\text{I}_6$ , $^3\text{P}_1$ 483 基态 $\rightarrow$ 荧光态 $^3\text{P}_6$	443 465 478
荧光峰值 (毫微米)	522.5, 530, 544 606, 608.7 $^3\text{P}_0 \rightarrow$ 不同 $^3\text{H}_6$ 633.7, 636.2, 641.5 $^3\text{P}_0 \rightarrow$ 各 $^3\text{F}_2$ 717.5 $^3\text{P}_0 \rightarrow$ $^3\text{F}_3$	518.7, 521.2; 535.8, 533.7 604, 606.5; 635, 638.5 721.2

(上接第 229 页)

透过率为 10%<sup>[6]</sup>。

GaP 晶体在光波长是 6328 Å 时折射率是 3.31, 高于金红石( $n_0=2.584$ ,  $n_e=2.872$ )和锆酸铋( $n=2.536$ ), 这就使 GaP 棱镜耦合器适用的波导衬底折射率选择范围宽, 尺寸相同的棱镜 GaP 棱镜耦合器的耦合点稳定性好。

本文在吴彝尊副教授指导下完成。北京有色金属研究院的邓志杰同志为本实验提供了 GaP 晶体。棱镜加工得到北京第三光学仪器厂杜成钧同志的帮助, 在此致以谢意。

据报导<sup>[4]</sup>用 Coumarin 2 染料激光器泵浦  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ , 442~449 毫微米带的发射证明是有效的。由于  $\text{LiPrP}_4\text{O}_{12}$  与  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  的吸收和荧光性质相类似, 又因为四磷酸盐基质更优于五磷酸盐, 阳离子  $\text{Pr}^{3+} \sim \text{Pr}^{3+}$  距离更大, 偶极跃迁的相互作用可以进一步受到抑制, 可期待四磷酸铈在可见区获得受激发射的希望是很大的。我们研制成的  $\text{LiPr}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{P}_4\text{O}_{12}$  单晶加工成样品, 将着手进行激光发射的实验工作。统观其它稀土四磷酸盐类, 如  $\text{LiHoP}_4\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiEuP}_4\text{O}_{12}$  也存在同样的希望。

参加本工作的还有金继华、施振华同志。晶体性能由邓佩珍、胡新元、乐月琴、陈丽娜、林荷等同志, 以及北京化学所、上海原子核所的同志协助测试。吴光照同志在光谱的测试和讨论方面给予许多帮助, 特此感谢。

### 参 考 文 献

- [1] Sh. N. Gifeisman *et al.*; *Opt. Spectrosc.* (USSR), 1978, **44**, No. 1, 120.
- [2] 袁刚等; 《硅酸盐学报》, 1981, **9**, No. 1, 25~30.
- [3] 谢燕燕等; 《激光》, 1981, **8**, No. 3, 7.
- [4] M. Szymanski *et al.*; *Appl. Phys.*, 1979, **19** No. 3, 345~351.

### 参 考 文 献

- [1] 曹泽煌, 宋桂莲, 李天国; 《压电与声光》, 1980, No. 2, 94.
- [2] J. Noba *et al.*; *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **27**, No. 1, 19~21.
- [3] E. Ulrich, R. Torge; *Appl. Opt.*, 1973, **12**, No. 12, 2901~2908.
- [4] R. W. Dixon; *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**, No. 13, 5149~5153.
- [5] 母国光, 冷元战编; 《光学》, 人民教育出版社, 1978年9月1版, p. 436.
- [6] 日本产业技术振兴协会新材料技术委员编, 化合物半导体デバイス付 III-V 族化合物半导体基础データ集, p. 327.