

五磷酸镨晶体的生长

白云起 洪广言

(中国科学院长春应化所)

提要: 本文采用高温溶液法从磷酸溶液中生长 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体。已获得大于 1 厘米³、光学质量好的大晶体,并测定了晶体的光谱和结构。

Growth of Pr-pentaphosphate crystals

Bai Yunqi, Hong Guangyan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

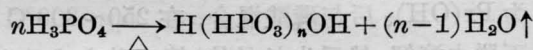
Abstract: $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ and $\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{P}_5\text{O}_{14}$ crystals were grown from phosphoric acid by high-temperature solution method. The high quality crystals of up to 1 cm³ in size were obtained. Their spectra and structure were also determined.

五磷酸镨($\text{PrP}_5\text{O}_{14}$)是一种新发展起来的化学计量比激光材料,由于它与目前所报导的大多数化学计量比激光材料不同,在可见波段发射激光^[1,2]而引起人们的注意。最近报导^[3] $\text{Pr}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 能在两个波段($\lambda_1=637$ 毫微米和 $\lambda_2=717$ 毫微米)同时实现激光输出,这将引起人们更大的兴趣。 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 的吸收光谱的主要谱带均在蓝-绿区,这将有可用闪光灯进行泵浦。我们在以往工作的基础上^[4],开展了 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体生长的研究,已获得大于 1 厘米³、光学质量好的 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体,并测定了它们的结构和光谱。

一、晶体生长

与 $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 晶体生长方法相同, $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体也是用高温溶液法从磷酸体系中生长,

其过程是磷酸脱水聚合、 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 浓度不断增加而从多聚磷酸溶液中析出。磷酸脱水聚合反应的通式是



式中 $n=2, 3, 4, \dots$ 。从上式可见随着温度和水蒸气分压的变化,磷酸的聚合情况也相应地变化。为要长出好的 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体就必须要选择合适的温度和控制好水的蒸发速率。

晶体生长实验在图 1 所示的电阻炉内进行,用 DWT702 控温仪控温。

晶体生长的工艺条件是:将 Pr_6O_{11} (纯度大于 99.9%)或 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 按一定比例与磷酸(特纯试剂)共放于黄金坩埚中,将坩埚放入炉管内。先在 150°C 左右维持 3~4 小时,然后升至 250°C 保持 24 小时,

收稿日期:1981年8月31日。

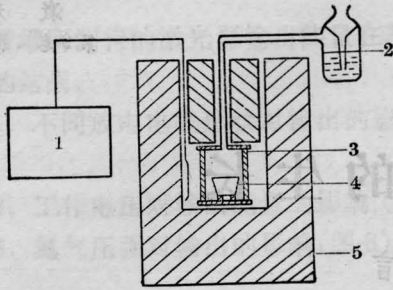


图1 晶体生长装置示意图

1—DWT702 控温仪； 2—水封瓶； 3—炉管；
4—黄金坩埚； 5—电阻炉

再升温到近 300°C ，以使 Pr_6O_{11} 溶解。若欲加籽晶，可将溶液冷却到 100°C 左右投放籽晶。最后升温到 550°C ，恒温 20 天左右，取出坩埚，趁热将多余的磷酸倒掉，让坩埚冷却到 100°C 左右，用热水浸泡后取出晶体。

B. Borkowski^[1] 认为在 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体中镨呈三价，而所用原料 Pr_6O_{11} 是非化学计量的，因此必须将 Pr_6O_{11} 用盐酸溶解，氨水沉淀，制得 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ ，再与磷酸混合生长晶体。我们进行了不同原料的对比实验。第一种是用 Pr_6O_{11} 直接与磷酸同置于黄金坩埚中，在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 脱水溶解，然后生长晶体。第二种是将 Pr_6O_{11} 溶解，加氨水沉淀，转化为 $\text{Pr}(\text{OH})_3$ 后与磷酸混合，在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下脱水溶解，然后生长晶体。第三种方式是先将 Pr_6O_{11} 用盐酸溶解，再用草酸沉淀，转化为 $\text{Pr}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ，然后与磷酸混合，在 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 下脱水溶解，再生长晶体。对比实验表明，经过溶解的过程，在酸性溶液中镨已均成为三价离子，均能长出同样的 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体。

实验中对比了不同生长温度、配比等对晶体生长的影响。温度低生长速度较慢，温度高晶体光学质量较差。磷酸与 Pr_6O_{11} 的重量配比小，晶体生长速度太快，光学质量下降，配比大，生长速度慢。为了获得高质量的大晶体，我们选择了晶形完整、光学质量好、尺寸约为 1毫米^3 的晶体作籽晶，长出大

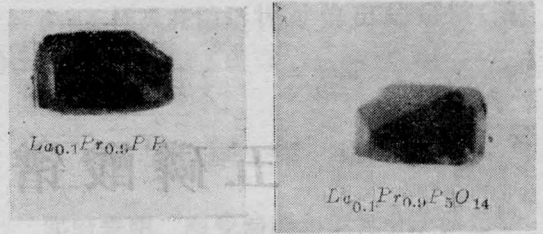


图2 典型的晶体照片

于 1厘米^3 的 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 的透明、绿色晶体。典型的晶体照片示于图 2。

二、结构与光谱测试

所得 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的粉末 X 射线衍射图示于图 3。求得的晶格参数列于表 1。所得结果与文献报导一致。

$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 的紫外可见吸收光谱在 Zeiss Specord UV VIS 分光光度计上测定，所得结果列于图 4。从图 4 可见 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 的主要吸收带在蓝-绿区。中心波长在 445、460、480 和 580 毫微米左右。

$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的荧光光谱示于图 5。从图 5 可见，对应于 ${}^3\text{P}_0\text{-}{}^3\text{F}_4$ 出现 718 毫微米的谱带，对应于 ${}^3\text{P}_0\text{-}{}^3\text{F}_2$ 出现 642、638 和 635 毫微米三条谱带，对应于 ${}^3\text{P}_0\text{-}{}^3\text{H}_6$ 出现 614、

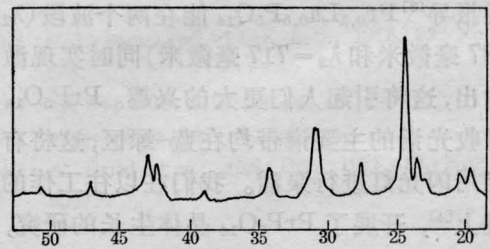


图3 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 的 X 射线衍射图

表1 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 的晶格常数

晶 体	空间群	晶 格 常 数			
		$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	β
$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ ^[1]	$\text{P}2_1/c$	8.78	9.02	13.02	90.5°
$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$	$\text{P}2_1/c$	8.84	9.07	13.11	
$\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{P}_5\text{O}_{14}$	$\text{P}2_1/c$	8.87	9.15	13.16	

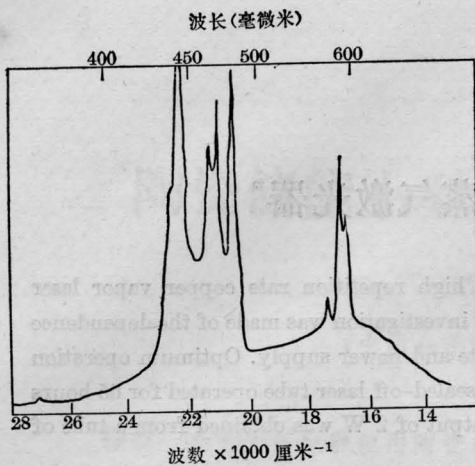


图4 PrP₅O₁₄的紫外可见吸收光谱

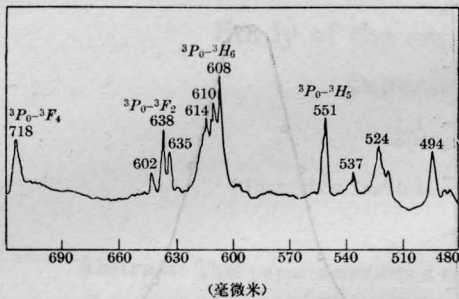


图5 PrP₅O₁₄的荧光光谱(室温)

610和608毫微米等谱带以及对应于³P₀-³H₅出现551、537毫微米谱带。

(上接第408页)

有许多细小平行焊接的裂纹,它对应图9(a)中焊缝上部左边较疏的干涉条纹(只看到部分的干涉条纹,其余未拍摄在照片上)。该试件使用磁力探伤检验不能检验出裂纹,但与X-射线探伤检验结果是一致的。

PrP₅O₁₄的红外光谱是用KBr压片法测得,结果示于图6。从红外光谱可见在975~1365厘米⁻¹之间,呈现P-O键振动的特征吸收,这与NdP₅O₁₄相同。

晶体的结构分析由刘书珍、陈明玉同志进行,光谱测试由王庆元、程广金、孙长英、苗秀琴等同志测定,特此感谢。

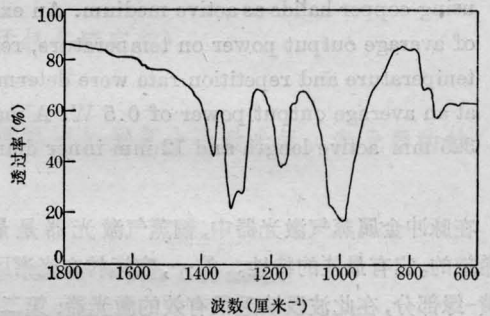


图6 PrP₅O₁₄的红外光谱(室温)

参 考 文 献

- [1] B. Borkowski *et al.*; *J. Crystal Growth*, 1978, **44**, No. 3, 320~324.
- [2] M. Szymanski *et al.*; *Appl. Phys.*, 1979, **19**, 345~351.
- [3] M. Szymanski *et al.*; *Appl. Phys.*, 1981, **24**, 13~20.
- [4] “稀土五磷酸盐晶体生长及其光谱的研究”(待发表)。

参 考 文 献

- [1] Jeromep, Sikora; *Experimental Mechanics*, 1978, **18**, 101.
- [2] 天津大学;《光弹性原理及测试技术》, p. 373.