

HoP₅O₁₄ 晶体的结构与光谱

王庆元 刘书珍 白云起 陈明玉 董向明

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要: 研究了 HoP₅O₁₄ 晶体生长, 测定了它的结构, 分析了它的晶面与几何外形。研究了吸收、激发、荧光及红外光谱。首次测出了 HoP₅O₁₄ 晶体中 Ho³⁺ 的 ⁵I₇-⁵I₈ 跃迁在 2.046 微米。

Spectra and structure of HoP₅O₁₄ crystals

Wang Qingyuan, Liu Shuzhen, Bai Yunqi, Chen Mingyu, Dong Xiangming

(Changchun Institute of Applied Chemistry Acadimia Sinica)

Abstract: We have studied the growth and the structure of HoP₅O₁₄ crystals. The crystal face and geometric forms have been analysed, the absorption, excitation fluorescence and infrared spectra have been investigated and the ⁵I₇-⁵I₈ transition of Ho³⁺ in HoP₅O₁₄ at 2.046 μm have been determined for the first time.

前 言

自 1972 年发现 NdP₅O₁₄ 晶体是一种新型高效激光材料^[1]以来, 这类晶体的生长、结构与光谱特性已成为重要的研究课题。除大量文章报导 NdP₅O₁₄ 晶体的这些特性^[2~7]之外, Pr³⁺、Sm³⁺、Eu³⁺、Tb³⁺、Dy³⁺、Yb³⁺ 等稀土五磷酸盐晶体及其性能的研究工作也相继发表^[8~11]。1975 年以来, 我们对一系列稀土五磷酸盐晶体进行了研究, 并报导了 NdP₅O₁₄^[12]、RE_xNd_{1-x}P₅O₁₄^[13]、TbP₅O₁₄^[14, 15]、EuP₅O₁₄^[16] 等晶体的生长、结构与光谱特性的研究结果。

HoP₅O₁₄ 晶体 Ho³⁺ 在 2.0 微米的发射, 是处于大气窗口波段。对这种晶体材料进行

研究具有实际意义。本文对 HoP₅O₁₄ 晶体的生长、结构、各项光谱进行了较详细的研究, 并在测定紫外可见区光谱的同时, 建立了 HoP₅O₁₄ 晶体中 Ho³⁺ ⁵I₇-⁵I₈ 在 2.0 微米区发射的荧光光谱探测技术。

实验与结果

1. 晶体生长

HoP₅O₁₄ 晶体采用籽晶成核法生长。将 H₃PO₄ 与 Ho₂O₃ 按(25~30):1 的重量比混合, 倾入黄金坩锅中。在 250~300°C 脱水溶解, 然后将尺寸约为 2×2×4 毫米³ (重量约为 0.1~0.2 克) 的 HoP₅O₁₄ 籽晶按(100) 或 (001) 面置于坩锅底部中心。密封容器, 在 2

收稿日期: 1982 年 10 月 13 日。

小时内将温度升到 580~630°C, 恒温 15~20 天后, 自然冷却到 60°C 以下, 取出晶体洗净。用此法生长, 可得到尺寸为 2.4×1.2×0.6 厘米³ 的 HoP₅O₁₄ 晶体。装置示于图 1。

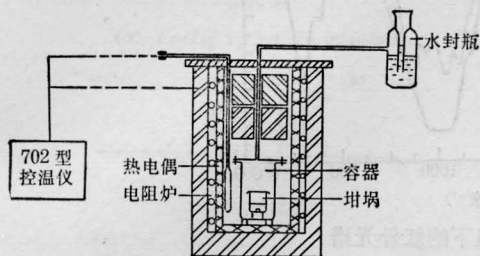


图 1 HoP₅O₁₄ 晶体生长装置图

2. X 光衍射分析

Beucher^[17]曾指出 HoP₅O₁₄ 晶体具有两类结构: 一类是正交晶系, 空间群为 *Pnma*; 另一类是单斜晶系, 空间群为 *C₂/C*。

用日本理学 2028 型衍射仪 Cu_{Kα} 辐射, Ni 滤波, 2°/分扫描速度, 对不同条件下生长的单晶作了结构分析。实验结果表明, 我们生长的 HoP₅O₁₄ 晶体多属单斜晶系, 也曾得到正交晶系的晶体, 但属于多晶不透明。用 X 光粉末图分析和计算得到的 HoP₅O₁₄ 晶体结晶学参数列于表 1 (本文中定义的 *c* 轴和文献中定义的 *b* 轴等价)。

表 1 HoP₅O₁₄ 晶体的结晶学参数

	正 交			单 斜			β(O)
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	
本 文	8.68	8.92	12.75	12.92	12.77	12.43	91.03°
文 献*	8.726 ±4	12.710 ±6	8.926 ±4	12.881 (5)	12.771 (5)	12.424 (5)	91.34° (5)

* 正交文献[18], 单斜文献[19]

从外貌看, 单斜晶系的 HoP₅O₁₄ 单晶光学质量较好, 是具有一定几何形态的透明晶体, 自发成核生长的晶体多为粒状, 表现出三个轴向生长速度相近的特性。但也有部分呈片状, 表现出 $V_b > V_a > V_c$, 一般呈六角形, 见图 2。沿 *b* 轴和 *c* 轴延伸呈板状, 见图 3-(2), 沿 *c* 轴生长呈柱状, 见图 3-(3)。

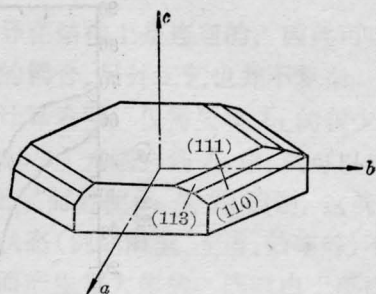


图 2 HoP₅O₁₄ 晶体板状晶形

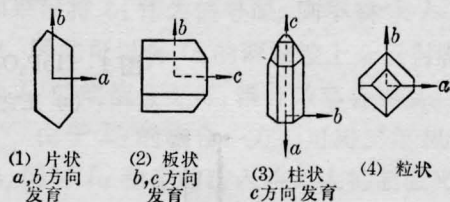


图 3 HoP₅O₁₄ 晶体习见型示意图

用国产 Y-2 型衍射仪测定了各个晶面, 以板状晶体为例, 确定各晶面如下:

在 [001] 晶带的晶面最多。常见 (110), ($\bar{1}10$), ($\bar{1}\bar{1}0$), ($1\bar{1}0$) 和 (100), ($\bar{1}00$), 而 (010), ($0\bar{1}0$) 容易被淹没成晶棱。除 (001) 锥顶外, 常见 (111) 也有 (112) 和 (113), 见图 2。其他习见形见图 3。

观察晶体发现, 一般沿 *c* 轴生长的柱状晶体光亮透明, 垂直于 *c* 轴解理完全, 多数像云母一样易脱落成片。

3. 光谱特性

① 红外光谱

将正交晶系与单斜晶系的 HoP₅O₁₄ 粉末与 KBr 混合压成片, 在 Unicam SP 1050 红外光谱仪上扫描 600~4000 厘米⁻¹ 波段内的红外光谱, 见图 4 中 *a*, *b*。图 4 中 975~1365 厘米⁻¹ 之间 P-O 键特征振动频率^[13] 的差别证实了我们生长的 HoP₅O₁₄ 晶体确属单斜与正交两种晶系。

② 吸收光谱

在日制 UV-360 型分光光度计上测得单斜结构 HoP₅O₁₄ 单晶室温下的吸收光谱示于图 5。从图 5 看出 HoP₅O₁₄ 单晶的吸收谱线很丰富, 从紫外一直延续到近红外区。为

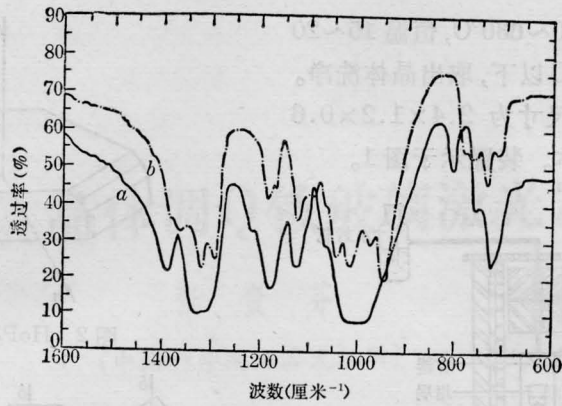


图4 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 晶体室温下的红外光谱
(a) 正交晶系; (b) 单斜晶系

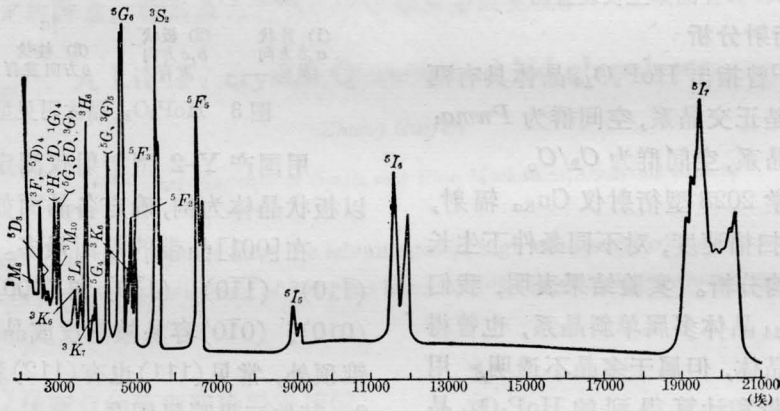


图5 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 室温下的吸收光谱

表2 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ 晶体室温下的能级

$(S'L')J'$	波长 (Å)	波数 (厘米 ⁻¹)	$(S'L')J'$	波长 (Å)	波数 (厘米 ⁻¹)
3M_8 (${}^3F, {}^5D$) ₃	2190	45662	5F_2 }	4730	21142
	2330	42918		4780	20920
$({}^3F, {}^5D)$ ₄ 5D_3	2410	41494	5F_3 }	4840	20661
	2500	40000		4875	20512
3I_7 (${}^3H, {}^5D, {}^1G$) ₄ (${}^5G, {}^5D, {}^3G$) ₄	2605	38388	5S_2 }	5370	18627
	2780	35971		5425	18433
	2870	34843		5480	18248
${}^3M_{10}$ (3L_8) 3K_6 3L_9	2930	34129	5F_5 }	6410	15600
	3330	30030		6520	15337
	3450	28986		6555	15256
3H_6 3K_7	3610	27700	5I_5 }	8910	11223
	3815	26212		9100	10989
5G_4 } (${}^5G, {}^3G$) ₅	3850	25974	5I_6 }	11460	87260
	3890	25707		11520	86801
	4165	24010		11880	84175
5G_6 } 3K_8	4475	22346	5I_7 }	18920	5285
	4510	22172		19080	5241
	4565	21905		19480	5133
	4675	21390		20380	4906

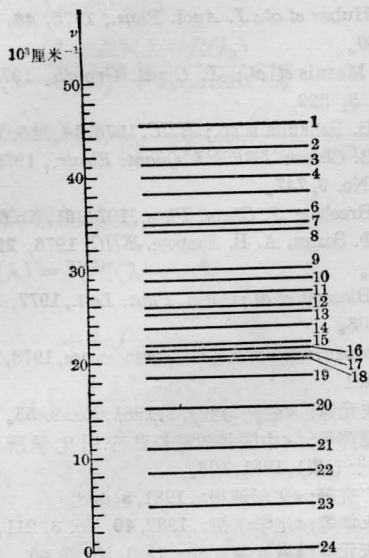


图6 HoP₅O₁₄ 晶体室温下的能级图

- 1—³M₈; 2—(³F, ⁵D)₃; 3—(³F, ⁵D)₄; 4—⁵D₃;
 5—³I₇; 6—(³H, ⁵D, ¹G)₄; 7—(⁵G, ⁵D, ³G)₄;
 8—³L₈(³M₁₀); 9—³K₆; 10—³L₆; 11—³H₆;
 12—³K₇; 13—⁵G₄; 14—(⁵G, ³G)₆; 15—⁵G₆;
 16—³K₈; 17—⁵F₂; 18—⁵F₃; 19—⁵S₂; 20—⁵F₅;
 21—⁵I₆; 22—⁵I₆; 23—⁵I₇; 24—⁵I₈

Ho³⁺ 在 2.0 微米附近的激光发射提供了丰富泵浦区。

HoP₅O₁₄ 单晶的能级与能级图列于表 2 与图 6。

③ 激发光谱

HoP₅O₁₄ 晶体的激发光谱是在日制 MPF-4 型荧光分光光度计上测得的。我们作了荧光位置分别在 400 毫微米、460 毫微米、500 毫微米、560 毫微米的激发光谱，发现除随荧光位置改变使激发峰的数目有所增减外，激发光谱的形状完全一致，仅举其中之一示于图 7，并发现 HoP₅O₁₄ 晶体的激发光谱与吸收光谱也有很好的相似性。

④ 荧光光谱

HoP₅O₁₄ 晶体中 Ho³⁺ 紫外、可见波段的荧光光谱是在日制 MPF-4 型荧光分光光度计上测得的，我们记录了一系列不同激发波长激发的荧光光谱。也发现除随激发波长变化使荧光数目相应增减外，光谱形状未见任

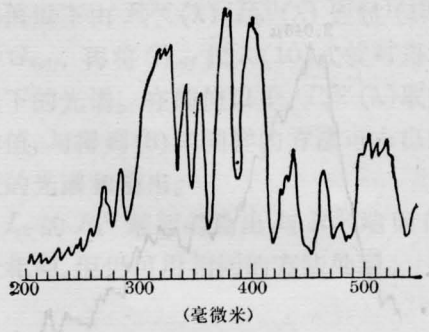


图7 HoP₅O₁₄ 晶体室温下荧光位于 560 毫微米的激发光谱

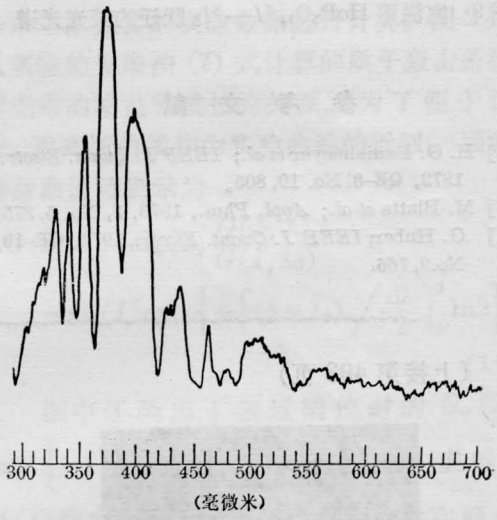


图8 HoP₅O₁₄ 室温下 266 毫微米激发的荧光光谱

何变化，见图 8。

采用长春光机所试制的 GDS50-1 型数字式 0.5 米光栅单色计代替旧分光光度计中 WPG-100 型 1 米光栅单色计，美制 5204 型锁定放大器，冷却 PbS(77K) 接收器，首次探测出 HoP₅O₁₄ 中 Ho³⁺ 近红外区的 ⁵I₇-⁵I₈ 跃迁的荧光光谱，其发射峰值位置在 2.046 微米。整个峰群从 1.88 微米延续至 2.10 微米，见图 9。关于 HoP₅O₁₄ 晶体中 Ho³⁺ ⁵I₇-⁵I₈ 跃迁在 2.046 微米的荧光发射，到目前为止，国内外还未见报导。

吸收光谱系长春物理所于宝贵、关中素同志提供的，在此表示谢意。

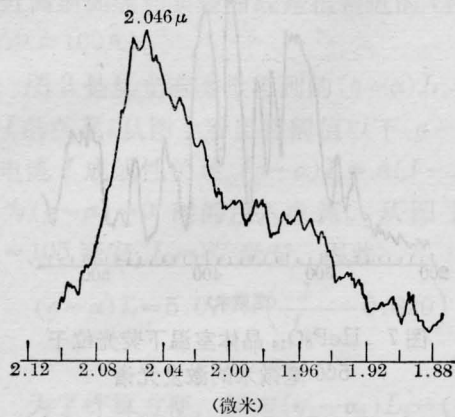


图9 室温下 $\text{HoP}_5\text{O}_{14}$ ${}^5I_7 - {}^5I_8$ 跃迁的荧光光谱

参 考 文 献

[1] H. G. Danielmeyer *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1972, **QE-8**, No. 10, 805.
 [2] M. Blatte *et al.*; *Appl. Phys.*, 1973, **1**, No. 5, 275.
 [3] G. Huber; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1974, **QE-10**, No. 9, 766.

[4] G. Huber *et al.*; *J. Appl. Phys.*, 1975, **46**, No. 3, 3580.
 [5] M. Marais *et al.*; *J. Cryst. Growth*, 1976, **35**, No. 3, 329.
 [6] Т. В. Бабкина и др.; *ЖПС*, 1976, **14**, №5, 851.
 [7] S. R. Chinn; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1975, **QE-11**, No. 9, 747.
 [8] C. Brecher; *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, No. 6, 2297.
 [9] В. Ф. Золин, А. В. Лавров; *ЖПС*, 1976, **25**, №2, 253.
 [10] B. Blanzat *et al.*; *Chem. Phys. Lett.*, 1977, **51**, No. 3, 403.
 [11] Z. Mazurakel *et al.*; *J. Luminescence*, 1978, **17**, No. 4, 401.
 [12] 王庆元等; 《激光与红外》, 1981, No. 9, 55.
 [13] 王亚芹等; 《中国科学院长春应用化学所集刊》, (第十七集), 1981, 103.
 [14] 洪广言等; 《化学通报》, 1981, **8**, 458.
 [15] 林永华等; 《化学学报》, 1982, **40**, No. 3, 211.
 [16] 王庆元等; 《激光与红外》, 1981, No. 7, 46.
 [17] M. Beucher; *Les Elements des Terres Coll.*, 1970, **1**, No. 180, 331, CNRS Paris.
 [18] Por Due Tranqui *et al.*; *Bull. Soc. fr. Mineral Crystallogr.*, 1972, **95**, 437.
 [19] M. Bagieu *et al.*; *Cryst. Struct. Comm.*, 1973, **3**, 387.

(上接第 493 页)

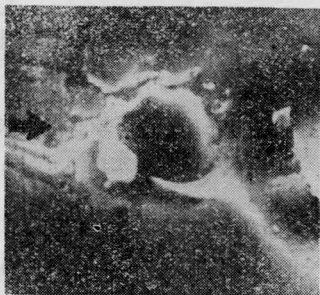


图5 F18 玻璃中的一个激光微破坏点及其附近夹杂物的位置 (箭头指向为激光入射方向) (SEM $\times 1500$)

点附近有固体夹杂物微粒子存在, 裂纹方向似乎也与夹杂物位置有关。偏光显微镜可以确定在一些破坏微点处的夹杂物是小多晶粒子。一束高功率激光通过样品时, 玻璃夹杂

物微粒原来密度较大的区域内形成的破坏点也较密。显然, 氟磷玻璃的这种激光损伤, 不属于基质自聚焦破坏, 而是主要由固体夹杂物微粒处的光吸收和应力效应引起的。

顾冬红同志参加了部分实验工作, 本文扫描电镜工作由黄德群、王浩炳同志完成, 激光破坏阈值由李成富等同志测定, 电子探针微区分析承北京科学仪器厂协助进行, 在此表示感谢。

参 考 文 献

[1] 毛锡葵等; 《上海光机所研究报告集》, 第八集, 1980, p. 42.
 [2] S. E. Stokowski *et al.*; L. L. L. Livermore California, 1979, 94550.
 [3] P. E. James *et al.*; *Phys. and Chem. of Glass*, 1978, **19**, No. 2, 24~27.
 [4] Izumitani T., Asahara Y.; *Electro-Opt. / Laser Internat.*, 80 UK, p. 172~179.