

$\text{LnR}_x\text{E}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ (LRPP) 晶体的生长、结构和光谱

于亚勤 王庆元 刘书珍

(中国科学院长春应用化学研究所)

本文重点研究了 $\text{Nd}_x\text{RE}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 、 $\text{Pr}_x\text{RE}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{Er}_x\text{RE}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ ($x=0.1\sim 0.9$, RE: La→Lu, Y, Sc) 晶体的生长工艺、原料合成、晶体特性, 测定和讨论了晶体的紫外可见吸收光谱、荧光光谱和红外吸收光谱, 分析测定了部分晶体的荧光寿命、密度、硬度和热稳定性及结构数据, 得到一些规律性结果。值得指出的是结构数据和红外光谱表明 (Nd , Pr , Er) $_x\text{RE}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体, 随着掺入稀土元素原子序数的增加, 晶体结构有规律地从单斜晶系 $I(P_{21/c}) \rightarrow$ 正交晶系 ($Pamn$) \rightarrow 单斜晶系 $II(C_2/C)$, 这一结果很符合 La 系收缩现象。 $\text{Pr}_x\text{RE}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体的热稳定性随着 RE 原子序数增加该晶体的分解温度提高。

本文测定了 $\text{Nd}_x\text{RE}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体的磁性。对于 f 区元素, 即镧系元素, 由于外层电子屏蔽作用, $4f$ 电子受晶体场影响较小, 它的轨道矩 (L) 和自旋矩 (S) 都能参予磁化。 $\text{Nd}_x\text{RE}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体的磁化率 (电磁单位为 emu/g) 与稀土的原子序数的关系, 同镧系元素的三价离子的磁矩进行了比较, 表明该晶体的磁化率随着 RE 的原子序数变化同镧系三价离子的磁矩变化规律相似。这说明在晶格点上镧系元素可能也是以三价形式存在。

生长出 50 多种混合型五磷酸盐晶体, 合成了光学质量较好的 $\text{Nd}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$, $\text{Pr}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 和 $\text{Er}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{La}_{0.8}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 单晶, 线度分别为 2.2, 2.0, 2.4cm, 其中 (Nd , Pr , Er) $_{0.1}\text{RE}_{0.9}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 当 RE=La, Gd, Y 时可能成为较好的激光晶体。 $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体中 La^{3+} 浓度的变化对 Nd^{3+} 与激光发射有关的 ${}^4\text{F}_{3/2}$ 能级位移不大。根据 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$, $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 单晶的吸收光谱, 计算了 Pr^{3+} 离子在 $4000\text{--}23360\text{cm}^{-1}$ 和 Er^{3+} 离子在 $6560\text{--}39080\text{cm}^{-1}$ 范围内室温下的振子强度。 Pr^{3+} 离子的 ${}^3\text{P}_2$, ${}^1\text{D}_2\text{--}{}^3\text{H}_4$ 能级超敏跃迁和 Er^{3+} 离子的 ${}^4\text{G}_{11/12}$, ${}^2\text{H}_{11/2}\text{--}{}^4\text{I}_{15/2}$ 能级超敏跃迁分别是 7.85×10^{-6} , 2.20×10^{-6} 和 6.92×10^{-6} , 3.83×10^{-6} 。

测定了 $\text{Er}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体的荧光光谱, Er^{3+} 离子的 ${}^2\text{P}_{3/2}\text{--}{}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^4\text{F}_{7/2}\text{--}{}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}\text{--}{}^4\text{I}_{15/2}$ 的荧光线相应的波长为 466nm, 503nm, 550nm。荧光相对强度与 La^{3+} 浓度的关系, 随着 La^{3+} 的浓度增加荧光强度也趋于增加, 这说明 $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 仍存在小的浓度猝灭。 $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 单晶荧光发射峰值位于 $1.53\mu\text{m}$ (${}^4\text{I}_{13/2}\text{--}{}^4\text{I}_{15/2}$)。首次测出该晶体的准确荧光波长, 为 Er^{3+} 激光发射波长提供了参考。

本文所得结果为 (Nd , Pr , Er) $_x\text{RE}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ 晶体的应用和深入研究提供了依据。