

激光晶体 $K_3Nd(PO_4)_2$ 的生长及其光谱

洪广言 张庆环*

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要: 用助熔剂法从 KF-KCl 熔体中生长出了 $K_3Nd(PO_4)_2$ 和 $K_3Nd_xLa_{1-x}(PO_4)_2$ 晶体。化学组成分析和 X 射线衍射分析证明, 所得到的晶体是 $K_3Nd(PO_4)_2$ 。测定了它们的红外光谱、吸收光谱、荧光光谱和荧光寿命。

Growth and spectra of $K_3Nd(PO_4)_2$ laser crystals

Hong Guangyan, Zhang Qinghuan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: Crystals of $K_3Nd(PO_4)_2$ and $K_3Nd_xLa_{1-x}(PO_4)_2$ have been grown from KF-KCl melt. Chemical analysis and X-ray diffraction pattern proved the constitution of the crystals to be $K_3Nd(PO_4)_2$. Their infrared, absorption, fluorescence spectra and fluorescence lifetime have been determined.

一、引言

二磷酸铈钾(分子式 $K_3Nd(PO_4)_2$, 简称 KNOP)是一种高铈浓度的化学计量比激光晶体, 它在磷酸盐晶体的系列中比 NdP_5O_{14} 、 $KNdP_4O_{12}$ 和 $LiNdP_4O_{12}$ 等晶体有较高的热稳定性。在 KNOP 晶体中, 由于 PO_4 四面体与 NdO_7 十面体的相互隔离, 使 Nd^{3+} - Nd^{3+} 之间的相互作用减少, 荧光猝灭减小, 又由于相邻六个氧原子的反演对称的微小偏离使得晶体稀释后有相当长的荧光寿命^[1]。KNOP 是一种高效的激光晶体, 其激光输出已经报导^[2]。

本文用助熔剂法生长出 $K_3Nd(PO_4)_2$ 和

$K_3Nd_xLa_{1-x}(PO_4)_2$ 晶体, 所得晶体的尺寸远大于文献结果。测定了晶体的组成、结构与光谱, 得到有用而满意的结果。

二、晶体生长

文献报道 KNOP 晶体的生长有二种方法, 即从同成分熔体中直接生长和助熔剂法生长。前者由于生长温度高达 $1400^\circ C$, 加之磷酸盐体系的腐蚀作用, 不易选用坩埚且长出的晶体非常小。因此我们采用助熔剂法生长。

采用 KCl 和 KF 作助熔剂, 考虑到它们

收稿日期: 1984 年 3 月 14 日。

* 原系长春光机学院 79 届学生。

在研匀过程中有严重的吸水作用,操作时先称取一定量的 Nd_2O_3 或 $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ (纯度均 $>99.9\%$) 和所需配比的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (分析纯) 置于玛瑙研钵中研细和混匀,再称取一定量的 KCl 和 KF (均为分析纯) 与之混合,在红外灯下迅速研磨,然后装入一个 50 毫升带盖的铂坩埚内。用自装的程序控温仪控温,先升温到 $\sim 200^\circ\text{C}$,维持数小时,以脱去在研磨中所吸附的水分,而后升温至 1080°C ,恒温 4 小时,以保证溶质充分溶解,此时有一定量的助熔剂被蒸发。再以 $5^\circ\text{C}/\text{小时}$ 速度降温至 650°C ,将晶体析出。然后冷却至室温。取出坩埚用热水溶化助熔剂,便得到紫红色 KNOP 晶体。最大晶片为 7×3 毫米²,远大于文献所报导的结果 (0.5×0.2 毫米²)。显微镜下观察到的晶体缺陷,主要是包裹物和枝蔓状生长。这主要是由于在粘度较大的多组分熔体中生长扩散困难,容易产生组分过冷而造成的。

温度对晶体生长有十分重要的影响。我们对不同温度进行了试验,所得结果表明:从 850°C 开始降温生长,由于温度过低,试料尚未充分融化,故得不到所需的晶体。从 1030°C 开始降温生长晶体,虽能得到少量的晶体,但晶体小而且透明性差。从某个温度开始降温生长,能获得较多晶体,而且大又透明。温度继续升高时熔体的挥发比较严重,当温度再升高,熔体强烈地挥发,导致长不出晶体或长不好晶体。

原料的配比对晶体生长是一个重要因素,特别是在磷酸盐体系中,由于磷酸的聚合作用将导致不同的原料配比可能得到不同聚合度的磷酸盐。我们曾参照文献[3]的配比(即 $\text{K}:\text{Nd}:\text{PO}_4 = 17:1:3$),在 1080°C 生长晶体,并对所得晶体进行化学分析和 X 射线结构分析,结果表明,在我们的实验条件下,采用文献的配比得到的是 NdPO_4 。这一结果还说明, K 的浓度不够,以致于使 K 难以进入晶格。当采用 $\text{K}:\text{Nd}:\text{PO}_4$ 为 $25.5:1:3$ 或 $34:$

$1:3$ 时,均得到了 KNOP 晶体。其中以采用 $25.5:1:3$ 时为宜,所得晶体的质量较好。

对所得的晶体进行化学组成分析^[4]。测定表明,晶体中 Nd、P 的重量百分比分别为 31.7% 和 14.6% ,与 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 晶体的计算值 31.95% 和 13.72% 相符。这证明我们所生长的晶体是 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 。

三、晶体的结构与光谱

1. 晶体的结构分析

我们用丹东产的 Y-2 型 X 射线衍射仪测定了 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 晶体的衍射图(见图 1)。已知 KNOP 的晶胞参数^[3],可按单斜晶系面间距公式:

$$D_{hkl}^{-2} = \left(\frac{h}{a \sin \beta} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c \sin \beta} \right)^2 + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}$$

计算出我们所生长的 KNOP 晶体的晶胞参数,结果列于表 1。

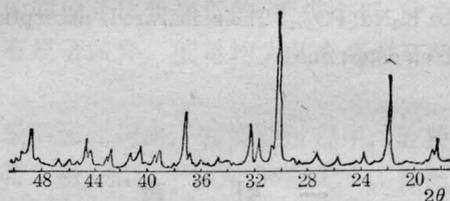


图 1 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 晶体的 X 射线衍射图

表 1 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 的晶胞参数

数据来源	空间群	晶胞参数				Z
		a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta(^{\circ})$	
本文	$P2_1/m$	9.535	5.630	7.443	90.97	
H. Y-P Hong ^[1]	$P2_1/m$	9.532	5.631	7.444	90.95	2

从表 1 可见,我们所生长的晶体与文献所报导的 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 的晶胞参数吻合得很好,这进一步证明我们所生长的晶体是 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 。测得的 $\text{K}_3\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}(\text{PO}_4)_2$ ($x = 0.4, 0.2$ 和 0.1) 晶体的 X 射线衍射图表

明,它们与 $K_3Nd(PO_4)_2$ 的相同,仅仅峰值稍有些偏离。这说明所生长的 $K_3Nd_xLa_{1-x}(PO_4)_2$ 与 KNOP 一样均属于单斜晶系、空间群 $P2_1/m$ 。测得的 KNOP 晶体的密度为 3.53 克/厘米³,与计算值(3.75 克/厘米³)接近。

2. 红外光谱

用粉末 KBr 压片法,在 599B 红外分光光度计上测定了 $K_3Nd(PO_4)_2$ 和 $K_3Nd_xLa_{1-x}(PO_4)_2$ 晶体的红外光谱,它们的红外光谱均相同,都在 940~1200 厘米⁻¹ 和 540~680 厘米⁻¹ 处呈现 P-O 键的特征吸收。典型的红外光谱图列于图 2。

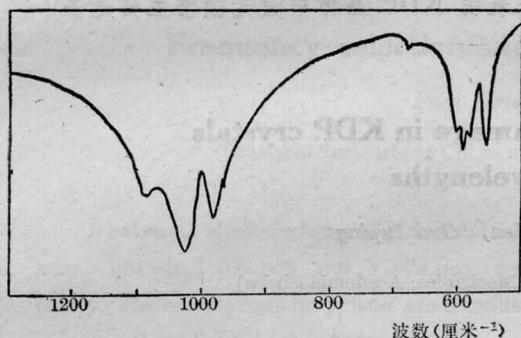


图 2 $K_3Nd(PO_4)_2$ 的红外光谱

3. 吸收光谱

用 UV200 型分光光度计测定了 KNOP 晶片的紫外可见波段的吸收光谱,结果示于图 3。由图 3 可见,它的吸收光谱与 $KNdP_4O_{12}$ ^[5] 和 NdP_5O_{14} ^[6] 晶体相似,在 350 毫微米、580 毫微米、740 毫微米和 800 毫微

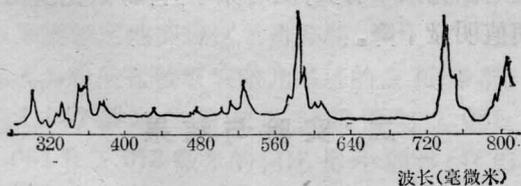


图 3 $K_3Nd(PO_4)_2$ 晶体的紫外可见吸收光谱

米附近呈现 Nd^{3+} 的特征吸收。晶体的吸收光谱将为选择合适的泵浦波段提供依据。

4. 荧光光谱与荧光寿命

室温下测定了 $K_3Nd(PO_4)_2$ 和 $K_3Nd_xLa_{1-x}(PO_4)_2$ 晶体中 Nd^{3+} 的荧光光谱,在相同的波长处它们发射荧光。对应于 Nd^{3+} 的 ${}^4F_{3/2}$ - ${}^4I_{11/2}$ 跃迁的荧光峰值位置是 1.055 微米,此结果与文献报道在 1.055 微米实现激光输出相一致。

我们采用荧光衰减法测定了所得晶体的荧光寿命,结果列于表 2。从表 2 中可知,在 $K_3Nd(PO_4)_2$ 晶体中,随着稀释离子 La^{3+} 的加入量增加, Nd^{3+} 离子之间的平均距离增大, Nd^{3+} - Nd^{3+} 间的相互作用减小,荧光寿命增大。

表 2 $K_3Nd_xLa_{1-x}(PO_4)_2$ 晶体的荧光寿命

晶 体 组 成	荧光寿命(微秒)	
	实验值	文献值
$K_3Nd(PO_4)_2$	~20*	21
$K_3Nd_{0.4}La_{0.6}(PO_4)_2$	60~80	70
$K_3Nd_{0.2}La_{0.8}(PO_4)_2$	130	125
$K_3Nd_{0.1}La_{0.9}(PO_4)_2$	200	225

* 实验值与氙灯脉宽相近。

工作中得到越淑英、刘书珍、张思远、孙长英、任英等同志的帮助,特此感谢。

参 考 文 献

- [1] H. Y-P Hong, S. R. Chinn; *Mat. Res. Bull.*, 1976, **11**, 461.
- [2] S.R. Chinn, H. Y-P Hong; *Opt. Commun.*, 1976, **18**, 87.
- [3] H. Y-P Hong, S. R. Chinn; *Mat. Res. Bull.*, 1976, **11**, No. 4, 421.
- [4] 洪广言,越淑英;《分析化学》,1983, No. 9, 715.
- [5] 洪广言,刘跃森;《中国激光》,1983, No. 12, 826.
- [6] 洪广言等;《稀土化学论文集》,科学出版社, 1982 p. 130.