

二磷酸钾镨晶体的生长

洪广言 越淑英 高建章*

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要: 用助熔剂缓冷法从 KCl-KF 熔体中生长出 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体。实验给出了助熔剂挥发量对晶体产率的影响。化学组成分析和 X 射线分析证明, 所得的晶体是 $K_3Pr(PO_4)_2$ 。测定了晶体的红外光谱、紫外可见吸收光谱和荧光光谱。

Growth of $K_3Pr(PO_4)_2$ crystals

Hong Guangyan, Yue Shuying, Gao Jianzhang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: The crystals of $K_3Pr(PO_4)_2$ have been grown from a KF-KCl flux. The influence of the flux evaporation on the crystal yield is given. The chemical analysis and X-ray diffraction pattern confirmed that the crystal was $K_3Pr(PO_4)_2$. The infrared, absorption and fluorescence spectra have been determined.

NdP_5O_{14} 、 $LiNdP_4O_{12}$ 和 $K_3Nd(PO_4)_2$ 等作为一类新型的化学计量比激光材料已经引起人们的兴趣^[1]。它们的重要特点是激活离子浓度高、荧光猝灭小, 适用于制成光泵浦、低阈值的微小型激光器。在探索新波段激光器中, 人们对 Pr^{3+} 的激光作用日益重视, 近年来已报道了 PrP_5O_{14} ^[2,3] 和 $LiPrP_4O_{12}$ ^[4] 的激光作用。考虑到二磷酸钾镨 [$K_3Pr(PO_4)_2$] 与 $K_3Nd(PO_4)_2$ 有相同的结构, 即 PO_4 四面体与 LnO_7 十面体的相互隔离, 使 Ln^{3+} - Ln^{3+} 之间的相互作用减少, 荧光猝灭较小, 以及在磷酸盐晶体中它将有较高的热稳定性。本文采用助熔剂缓冷方法生长出 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体, 并测定了它们的结构与光谱。

一、晶体生长

$K_3Pr(PO_4)_2$ 的晶体生长文献中尚无报道。考虑到 Pr^{3+} 和 Nd^{3+} 的化学性质相似, 我们参考 $K_3Nd(PO_4)_2$ 晶体的生长方法^[5], 用助熔剂缓冷法生长 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体。其工艺条件是, 先称取一定量的 Pr_6O_{11} (纯度大于 99.9%) 及所需配比的 $NH_4H_2PO_4$ 和 KCl (均为分析纯) 同置于玛瑙研钵中混合均匀并研细, 再称取一定量的 KF (分析纯) 与其混合。由于加入 KF 后严重的潮解作用, 需在干燥的条件下快速研磨, 然后将混合物装入

收稿日期: 1985年1月25日。

* 长春光机学院 80 届毕业生。

一个 50 ml 带盖的铂坩埚内, 先在炉外加热脱水后放入熔盐炉内。先升温到 $\sim 600^{\circ}\text{C}$ 维持 2 小时, 而后升温至 1050°C , 恒温 8 小时, 再以 $\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 降温至 $\sim 600^{\circ}\text{C}$ 。此间结晶完毕, 然后断电、冷却至室温。取出铂坩埚用热水溶化助熔剂, 得到草绿色的 $\text{K}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ 晶体。所得最大片状晶体为 $10 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$, 棒状晶体长约 15 mm。显微镜下观察到晶体的主要缺陷是包裹体和枝蔓状生长。其原因是由于在相当粘滞的多组分熔体中生长晶体, 扩散困难和容易产生组分过冷而引起的。晶体的外形和部分缺陷见照片(图 1、2)所示。

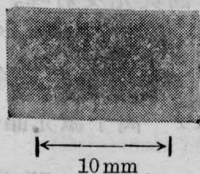


图 1 晶体的外形



图 2 枝蔓状生长

选用 KCl 和 KF 作助熔剂的优点在于助熔剂中的钾是晶体的组分并具有较高的熔点。助熔剂的配比和用量对晶体的生长有明显的影响。 KCl-KF 体系的低共熔点配比在 $0.54 \sim 0.55M \text{ KCl}$ 和 $0.46 \sim 0.45M \text{ KF}$, 其熔点为 $605 \sim 606^{\circ}\text{C}$ 。本实验中采用此低共熔点配比, 使整个体系的熔化温度降低至 1050°C 。高温溶液中生长晶体时助熔剂挥发是一个极为重要的问题。助熔剂的挥发量对晶体产率有明显影响, 实验结果示于图 3。从图 3 可见, 控制一定的挥发量对提高晶体产率有益。我们的实验条件下控制挥发量在

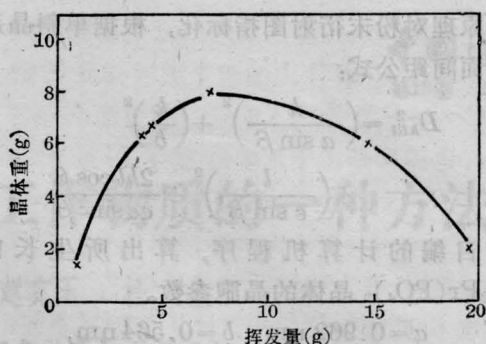


图 3 助熔剂挥发量与晶体产量的关系

$7 \sim 11\text{g}$ 。助熔剂的挥发量与在高温下的恒温时间密切相关, 测定挥发量与时间的关系曲线示于图 4。图 4 表明, 挥发量与恒温时间呈线性关系, 这与文献[7]报道的结果一致。

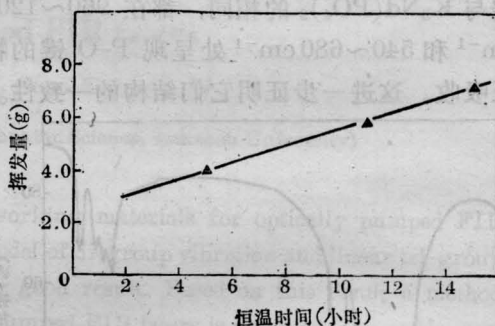


图 4 助熔剂挥发量与恒温时间的关系

对所生长的 $\text{K}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ 晶体进行了化学组成分析, 测定结果表明, 晶体中锆和磷的重量百分比分别为 31.7% 和 13.7% , 与 $\text{K}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ 的理论计算值 31.4% 和 13.8% 相符。这证明我们所生长的晶体为 $\text{K}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ 。

二、晶体的结构与光谱

1. 结构

用丹东产的 Y-2 型 X 射线衍射仪测定了所生长晶体的 X 射线衍射图, 观察到其衍射图与 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 的基本相同^[5], 仅峰位置稍有偏离。这说明 $\text{K}_3\text{Pr}(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{K}_3\text{Nd}(\text{PO}_4)_2$ 的晶体结构类型相同, 均属于单斜晶系、空间群 $P2_1/m$ 。用同晶置换方法

的原理对粉末衍射图指标化, 根据单斜晶系的面间距公式:

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

用自编的计算机程序, 算出所生长的 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体的晶胞参数。

$$a = 0.962 \text{ nm}, \quad b = 0.564 \text{ nm}, \\ c = 0.746 \text{ nm} \quad \text{和} \quad \beta = 90.93^\circ.$$

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 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体的红外光谱(见图 5)。观察到 $K_3Pr(PO_4)_2$ 的红外光谱与 $K_3Nd(PO_4)_2$ 的相同, 都在 $960 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 和 $540 \sim 680 \text{ cm}^{-1}$ 处呈现 P-O 键的特征吸收。这进一步证明它们结构的一致性。

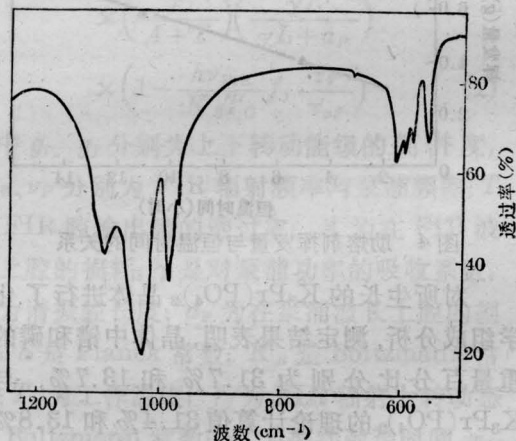


图 5 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体的红外光谱(室温)

3. 紫外可见吸收光谱

用 UV300 型分光光度计测定了 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶片的紫外可见波段的吸收光谱, 结果列于图 6。由图 6 可见, 它的吸收光谱与 PrP_5O_{14} 晶体相似^[6], 主要吸收带在蓝-绿区。中心吸收波长位于 440、470、480 和 590 nm 左右。晶片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

用 MPF-4 型荧光分光光度计测定了 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体的荧光光谱。观察到在

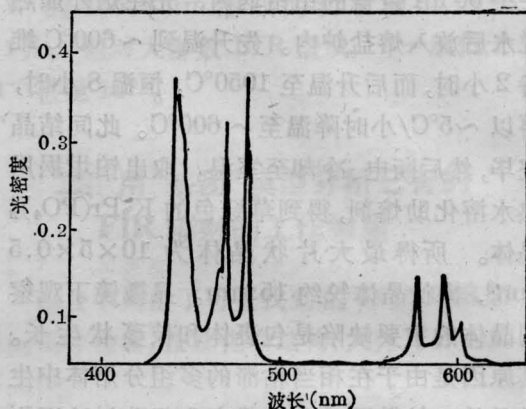


图 6 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体的紫外可见吸收光谱

495、525、540、550、590、608、643 和 720 nm 处呈现 Pr^{3+} 的荧光发射峰。图 7 示出对应于 ${}^3P_0-{}^3H_6$ 、 ${}^3P_0-{}^3F_2$ 和 ${}^3P_0-{}^3F_4$ 的发射峰。所得结果与 PrP_5O_{14} 的发射峰类似, 有可能成为另一种 Pr^{3+} 离子激光晶体。

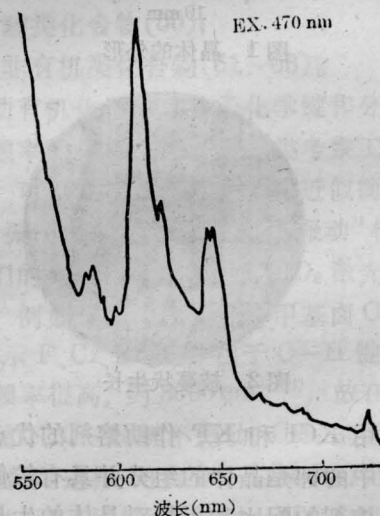


图 7 $K_3Pr(PO_4)_2$ 晶体的荧光光谱

参 考 文 献

- [1] 洪广言;《激光科学与技术》,1984, No. 4, 1.
- [2] M. Szymanski et al.; *Appl. Phys.*, 1979, **19**, 345.
- [3] M. Szymanski et al.; *Appl. Phys.*, 1981, **24**, 13.
- [4] C. Szafranski et al.; *Opt. Commun.*, 1983, **47**, No. 4, 268~270.
- [5] 洪广言, 张庆环;《中国激光》,1985, **12**, No. 1, 51.
- [6] 白云起, 洪广言;《激光》,1982, **9**, No. 6, 409.
- [7] 陈长康;《物构所通讯》,1980, No. 1, 30.