

# Er<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>晶体的生长及性质

于亚勤 张贤茂\* 李 玫\* 刘书珍

(中国科学院长春应化所)

**摘要:**研究了助熔剂法合成 Er<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(EYAB)晶体的工艺;对该体系的物相进行了差热和 X-射线分析,确定了 K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>及 EYAB 相的生成温度得到不同组成的 EYAB 晶体;观察了晶体缺陷,测定了晶体学参数及热稳定性。

## Growth and properties of Er<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> crystals

Yu Yaqin, Zhang Xianmao, Li Mei, Liu Shuzhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

**Abstract:** The growth technique of single crystals Er<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(EYAB) from a K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MoO<sub>3</sub> flux was investigated. The phases of EYAB and K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> compounds have been analysed with the methods of TGA (Thermogravimetric analysis) and DTA (differential thermal analysis) and X-ray diffraction. The defects in the crystals have been observed. The structure and the thermostability of the crystals were measured as well.

### 一、引言

稀土铝硼酸盐[REAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]具有小的荧光浓度猝灭效应,是一种较好的发光基质。铝硼酸钕[NdAl<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]作为激光工作物质已有报道<sup>[1~3]</sup>。

一般地助熔剂法生长铝硼酸盐晶体是以 MoO<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为助熔剂,先在 600°C 预处理,冷却后与溶质混合,再次升温合成晶体。工艺复杂,生长周期在 10 天以上。

我们选用 K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbF<sub>2</sub> 为助熔剂,首先对反应物及溶剂分别进行物相分析。确定了 Er<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 相的生成温度。观察到对晶体生长起关键作用的 K<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>O<sub>10</sub> 化

合物的生成与升温速率无关,只与转相温度有关。因此简化了工艺,生长周期缩短到 4~5 天,合成了 Er<sub>0.5</sub>Y<sub>0.5</sub>Al<sub>3</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 晶体线度为 15×4×4 mm。

### 二、实验

- (1) 用丹东 Y-2 型 X 射线衍射仪对溶质和溶剂的物相进行分析,测定晶体参数;
- (2) 用日本理学差热仪作溶质和溶剂的差重和差热分析;
- (3) 用 WZT-761 精密数字程序控制仪控温,硅碳管炉合成晶体;

收稿日期:1986年1月3日。

\* 1984年江西大学毕业。

(4) 用偏光显微镜观察晶体的缺陷。

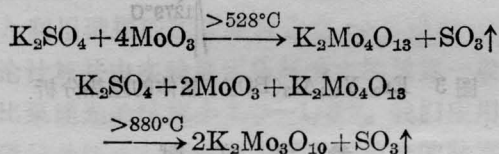
### 三、结果和讨论

#### 1. 物相分析

##### (a) 助熔剂

铝硼酸盐在  $K_2Mo_3O_{10}$  中有较大的溶解度。只有该化合物在体系中是主要成分,才有利于晶体的成核和生长。所以我们首先确定在  $MoO_3 + K_2SO_4$  与  $B_2O_3$  和  $PbF_2$  体系中不同温度下的产物。加入  $B_2O_3$  和  $PbF_2$  可增大溶解度,并有利于控制晶体的成核数目。

将助熔剂  $MoO_3$  和  $K_2SO_4$  以 3:1 (克分子比)混合,在不同温度下进行灼烧,然后作 X-射线分析物相,观察到  $528^\circ C$  时  $MoO_3$  谱线减弱,同时出现  $K_2Mo_3O_{10}$  的谱线;当温度升到  $880^\circ C$  以上,反应产物主要是  $K_2Mo_3O_{10}$ ,反应方程如下:



这表明  $MoO_3$  与  $K_2SO_4$  配比为 3:1 是适宜的,大于该比例,则形成  $K_2Mo_4O_{13}$ ,小于该比例形成  $K_2Mo_3O_7$ ,两者都会严重影响晶体的生长<sup>[4]</sup>。

##### (b) 溶质

把溶质  $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Al_2O_3$  和  $B_2O_3$  以一定配比混合,在不同温度灼烧,冷却后 X-射线衍射物相分析表明低于  $954^\circ C$  主要是  $(Y, Er)BO_3$  和少量的  $Al_2B_4O_{10}$ ;在  $1001^\circ C$  时主要是  $(Y, Er)BO_3$  和少量的  $Er_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$ ;当  $1049^\circ C$  时是以铝硼酸  $Er_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  为主和少量的  $YBO_3$ 。这表明  $Er_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  相转变温度为  $\sim 1049^\circ C$ 。

##### (c) 差重和差热分析

将溶质为  $Y_2O_3:Er_2O_3:Al_2O_3:B_2O_3$  (其克分子比为 0.5:0.5:3:10) 与溶剂  $K_2SO_4 +$

$MoO_3 + PbF_2$  (克分子比为 1:3:1) 混合,溶质的浓度为 20 wt%,取上述样品 20.2 mg,升温速率为  $10^\circ C/min$ ,通入空气速度为  $50 ml/min$  进行差重和差热分析。

首先样品失去吸附水和  $B_2O_3$  所含结晶水,在  $108^\circ C$  和  $144^\circ C$  有两个吸热峰。当  $483^\circ C$  时可能是由于  $B_2O_3$  与  $K_2SO_4$ 、 $MoO_3$  发生共熔,出现一个吸热峰。温度升至  $645 \sim 836^\circ C$  时,助熔剂发生反应,生成多钼酸盐,放出  $SO_3$ ,差重曲线上出现失重。 $836^\circ C$  为  $K_2Mo_3O_{10}$  的转相温度。温度升至  $1200^\circ C$  时由于放出  $SO_3$  和  $B_2O_3$ 、 $PbF_2$  的挥发,样品仅剩 11.1 mg,为原重的 54.9%。在降温过程中,  $PbF_2$  和过量的  $B_2O_3$  继续挥发,有利于  $Er_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  晶体成核和生长。大约降至  $858^\circ C$  和  $410^\circ C$  剩余的  $PbF_2$  和  $B_2O_3$  凝固,依次有两个放热峰。

#### 2. 晶体合成

根据物相分析的结果,将溶质和溶剂按一定配比混合。我们采用了二种升温程序:(a) 先在  $600^\circ C$  预热两小时。使  $MoO_3$  转化为多钼酸盐,然后升至  $1200^\circ C$ ,我们称之为两步法;(b) 不经低温  $600^\circ C$  处理,一步升温至  $1200^\circ C$ ,我们称之为一步法。然后用同样的程序降温。二种方法得到同样晶形完整的 EYAB 晶体。这说明在体系中,起决定作用的  $K_2Mo_3O_{10}$  的形成与升温程序无关,只与转相温度有关。比较两种合成晶体的工艺,表明一步法即简化了工艺,又缩短了晶体生长的周期。

#### 3. 晶体的外形与缺陷

合成的晶体  $Er_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  呈六角棱柱形(见图 1 中(a)和(b)),图 1 中(c)晶体是在坩埚底部成核,晶面发育受到坩埚壁的阻碍,脱化为五角棱柱形。偏光显微镜下观察,晶体的主要缺陷有包裹物、生长条纹和枝蔓状生长(图 2 中,(a)、(b)和(c))。缺陷的成因很复杂,包裹物和生长条纹主要是由于晶体生长过快或者温度波动造成的,而枝蔓状





图1  $Er_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  晶体外形照片



图2  $Er_xY_{1-x}Al_3(BO_3)_4$  晶体缺陷

生长则是助熔剂法生长晶体常见的缺陷。

#### 4. 晶体参数

对  $Er_{0.6}Y_{0.4}Al_3(BO_3)_4$  晶体粉末进行了晶体结构分析,为六方晶系,空间群为  $R_{32}$ , 晶胞参数  $a_0=0.926\text{ nm}$ ,  $c_0=0.718\text{ nm}$ , 与  $YAl_3$

$(BO_3)_4^{[5]}$  (粉末) 和  $ErAl_3(BO_3)_4$  (粉末) 的构型相同, 晶胞参数相近, 其密度  $4.18\text{ g/cm}^3$  与计算值  $4.22\text{ g/cm}^3$  相近。

#### 5. 热稳定性

$Er_{0.6}Y_{0.4}Al_3(BO_3)_4$  晶体粉末以  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率进行差热分析 (见图3), 从  $1202^\circ\text{C}$  开始失重。吸热峰在  $1279^\circ\text{C}$ , 为不可逆分解反应, 可能是由于四硼酸盐分解为偏硼酸盐所致。

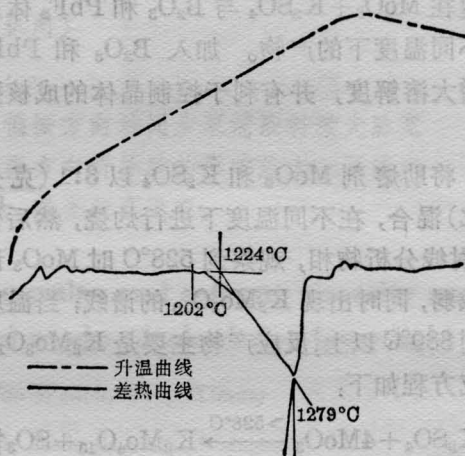


图3  $Er_{0.6}Y_{0.4}Al_3(BO_3)_4$  晶体的差热分析

#### 参 考 文 献

- [1] G. Winzer *et al.*; *IEEE J. Quant. Electr.*, 1978, **14**, No. 11, 840~843.
- [2] S. R. Chinn *et al.*; *Opt. Commun.*, 1975, **15**, No. 3, 345~350.
- [3] H. Y-P. Hong *et al.*; *Mat. Res. Bull.*, 1974, **9**, No. 12, 1661.
- [4] 刘跃岗等; 《山东大学学报》, 1984, **1**, 73~79.
- [5] R. Mills; *Inorg. Chem.*, 1962, **1**, 960~961.