

KPrP₄O₁₂晶体的研究

洪广言 越淑英 李红军 兰淑琴

(中国科学院长春应用化学研究所)

提要: 本文采用蒸发溶液法首次生长出 KPrP₄O₁₂ 晶体。研究了晶体生长的条件和得到了较好的晶体。化学组成和 X 射线衍射分析证明, 所得晶体是 KPrP₄O₁₂。它能够形成两种结构类型。测定了它们的红外光谱、吸收光谱和荧光光谱。该晶体将可能成为一种新的激光晶体。

Study of KPrP₄O₁₂ crystals

Hong Guangyan, Yue Shuying, Li Hongjun, Lan Shuqin

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

Abstract: KPrP₄O₁₂ crystals were grown by evaporation solution method. The conditions of growth were studied and some better crystals were obtained. Chemical analysis and X-ray diffraction pattern proved the grown crystals to be KPrP₄O₁₂. The crystal structure of KPrP₄O₁₂ can be divided into two types. Their infrared, absorption and fluorescence spectra have been determined. It may prove to be a novel laser crystal.

体, 测定了其组成与结构, 测定了晶体的吸收光谱、荧光光谱, 为研究该晶体的激光作用提供依据。

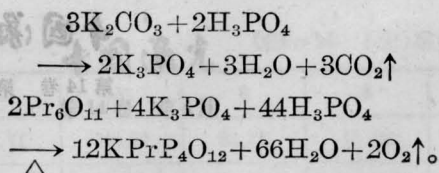
一、引言

近年来随着对变价稀土离子光谱性质的深入研究和海底通讯对蓝绿色激光的要求, 人们对 Pr³⁺ 离子的激光作用和新晶体的开发日益重视。已经报道了 PrP₅O₁₄^[1, 2]、LiPrP₄O₁₂^[3] 等化学计量比激光晶体。考虑到磷酸盐是一种良好的基质, KNdP₄O₁₂^[4] 晶体是一种无中心对称的高稀土浓度、低浓度猝灭的化学计量比激光材料, 而四磷酸镨钾 (KPrP₄O₁₂) 与 KNdP₄O₁₂ 可能有相同的结构, 也可能成为一种新的 Pr³⁺ 的激光晶体。本文用蒸发溶液法首次生长出 KPrP₄O₁₂ 晶

二、晶体生长

用蒸发溶液法生长 KPrP₄O₁₂ 晶体文献中尚未见报道。考虑到 Pr³⁺ 离子与 Nd³⁺ 的化学性质相似, 我们参考生长 KNdP₄O₁₂ 晶体的方法^[5], 从磷酸溶液中生长 KPrP₄O₁₂ 晶体, 并在制备过程中观察镨离子的价态变化。用蒸发溶液法从磷酸溶液中生长 KPrP₄O₁₂ 晶体的原理是控制适当的温度、磷酸脱水聚合、形成晶体。制备过程的化学反应为:

收稿日期: 1986年2月13日。



晶体制备的过程是,称取一定量的无水 K_2CO_3 (优级纯),慢慢地加入到盛有磷酸(特纯试剂、含 H_3PO_4 约为85%)的黄金坩埚中。此时反应甚为剧烈、放热,并有大量气体逸出,经搅拌后溶液透明无色。然后加入一定量的 Pr_6O_{11} 。将坩埚置于炉内,缓慢升温至 $\sim 250^\circ\text{C}$ 脱水溶解,见氧化物全部溶解,溶液呈绿色透明。这说明经过溶解过程后镨离子在溶液中已呈三价。这与在生长 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 晶体时情况类似^[6]。然后再升温至 $350\sim 380^\circ\text{C}$ 、恒温生长晶体。经过1~2周关闭电源,取出坩埚趁热倾去母液,并用热水漂洗多次,直至水洗液为中性。所得晶体晾干备用。

实验结果得知,在生长 $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 的溶液中必须有足够的钾离子,否则易形成 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$ 。且生长温度不能超过 380°C ,若温度过高,即使钾离子浓度大,也含生长出部份 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$,形成混晶。所得晶体绿色透明。晶体呈板状或棒状,最大尺寸接近10mm。

对所得晶体进行化学组成分析^[7],用EDTA络合滴定法测镨,用磷钼酸铵酸碱容量法测磷。所得晶体中镨和磷的含量分别为28.2%和26.2%,与计算值28.4%和25.0%相符,说明生长的晶体为 $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 。

三、晶体的结构分析

用日本岛津2080型X射线衍射仪对所生长的 $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 晶体测定了粉末衍射图,发现存在着二种不同的衍射图样(见图1)。其中一种与前文所报道的 α 型 $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 的衍射图相同,仅衍射峰位置稍有偏离。这表明存在着 α 型的 $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 。它应与 α - $\text{KNdP}_4\text{O}_{12}$ 一样属于单斜晶系,空间群 $\text{P}2_1$ 。另一种衍射图与 β 型的 $\text{KH}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 的相同^[8],仅衍射峰位置稍有偏离,这表明存在着

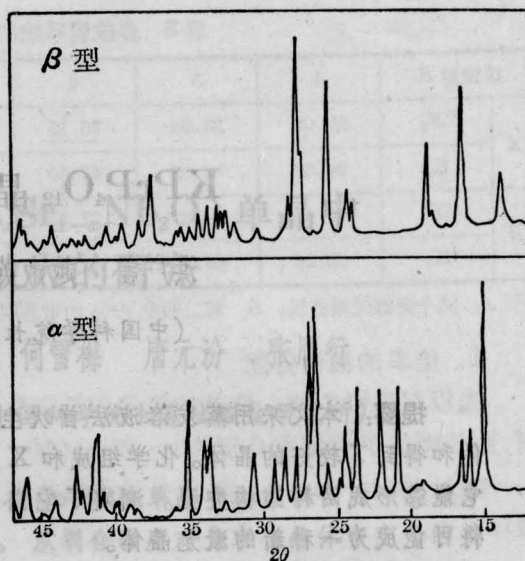


图1 $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的X射线衍射图

文献中尚未见报道的 β 型 $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 晶体。它与 β - $\text{KH}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ 一样属于单斜晶系,空间群 C_2/C 。用同晶置换的原理,对粉末衍射图指标化,按单斜晶系的面间距公式:

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

分别计算出 α -或 β - $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的晶胞参数,结果列于表1。

表1 $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 晶体的晶胞参数

结构类型	空间群	a(nm)	b(nm)	c(nm)	$\beta(^{\circ})$
α - $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$	$\text{P}Z_1$	0.733	0.847	0.804	92.11
β - $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$	C_2/C	0.810	1.239	1.116	115.11

详细结构测定表明,无论是 α - $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 还是 β - $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$,晶体中Pr原子均与八个氧原子配位,并形成彼此孤立的 PrO_8 多面体,具备作为高稀土浓度激光晶体的结构特征。而其中 α - $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 属于无中心对称空间群,将可能存在非线性光学效应,而 β - $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 则是有中心对称的晶体。

在美国FPS-E型红外分光光度计上、用KBr粉末压片法测定所生长的 $\text{KPrP}_4\text{O}_{12}$ 晶

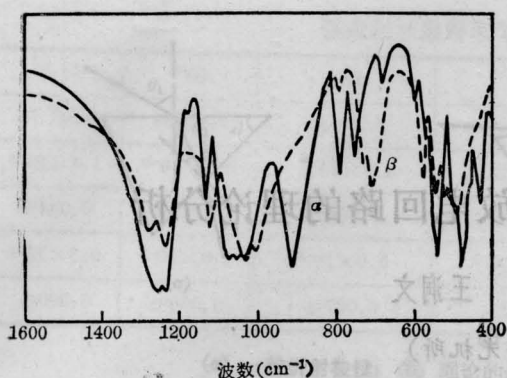


图2 KPrP₄O₁₂的红外光谱

体的红外光谱,结果示于图2。从图2中可见,它们均在900~1400 cm⁻¹之间存在着P—O键的特征吸收峰。但α型和β型的谱带劈裂情况绝然不同。α-KPrP₄O₁₂与α-KNdP₄O₁₂相同,而β-KPrP₄O₁₂与β-KHoP₄O₁₂相同。这一结果是对X射线分析结果的进一步证明。

四、晶体的光谱

用岛津UV-300型分光光度计测定了KPrP₄O₁₂晶体片的紫外可见吸收光谱,见图3。主要吸收峰的中心波长与PrP₅O₁₄相似,位于445、465、482、580和592nm附近。

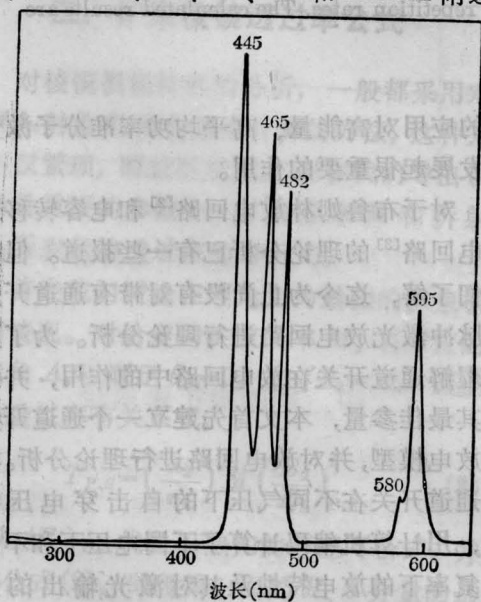


图3 KPrP₄O₁₂晶体的吸收光谱

用岛津MPF-4型荧光分光光度计测定了α-和β-KPrP₄O₁₂晶体的激发光谱和荧光光谱,尚未观察到它们之间的区别。KPrP₄O₁₂晶体的激发光谱与其吸收光谱相似,主要激发峰位于445、465和482nm。晶体的荧光光谱(见图4)能观察到在490、520、550、590、606、634和720nm等处呈现Pr³⁺离子的荧光发射。较强的发射峰对应于³P₀-³H₆(606nm)和³P₀-³F₂(634nm)。晶体的荧光光谱给选择激光发射波长提供参考。曾对比过KPrP₄O₁₂与PrP₅O₁₄晶体的荧光特性,具有很大的相似之处,故KPrP₄O₁₂也将可能成为新的激光晶体。

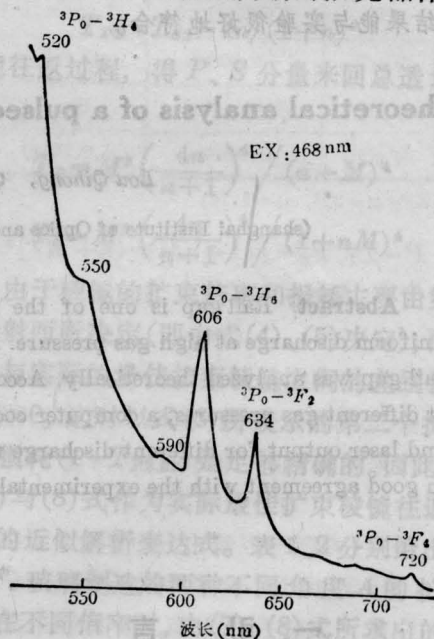


图4 KPrP₄O₁₂的荧光光谱

参考文献

- [1] M. Szymansk *et al.*; *Appl. Phys.*, 1979, **19**, 345.
- [2] M. Szymansk *et al.*; *Appl. Phys.*, 1981, **24**, 13~20.
- [3] C. Szafransk *et al.*; *Opt. Commun.*, 1983, **47**, 268.
- [4] H. Y-P. Hong; *Mat. Res. Bull.*, 1975, **10**, 635; 1105.
- [5] 洪广言等;“中国科学院长春应用化学研究所集刊”,第二十集,1983年,14页。
- [6] 白云起,洪广言;《激光》,1982, **9**, No. 6, 409.
- [7] 洪广言,越淑英;《分析化学》,1983, **11**, No. 9, 715.
- [8] A. M. Даро и др.; *ДАН СССР*, 1980, **251**, 1392.