

# YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>:Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 晶体的合成

于亚勤 杨太礼\* 李 玫

(中国科学院长春应用化学研究所)

## Growth of YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>:Er, Tm crystals

Yu Yaqin, Yang Taili, Li Mei

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

提要: 研究了水热法合成晶体, 浓度配比、生长温度对晶体生长习性的影响。合成了一系列化学计量比的 Y<sub>1-x-0.3</sub>Er<sub>0.3</sub>Tm<sub>x</sub>P<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (x=0.01~0.1) 晶体, 观察和分析了晶体的缺陷及成因, 测定和讨论了晶体结构。

关键词: YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>:Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, 缺陷, 水热法

### 一、引言

稀土五磷酸盐是一种具有笼状结构的稀土多聚磷酸盐, 具有良好的物理化学性质, 受到了人们的广泛重视<sup>[1~6]</sup>。稀土离子 Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 能级丰富, 从紫外、可见到近红外有丰富的吸收谱线和荧光谱线, 已经在不同的基质中实现了室温下的激光输出<sup>[6~9]</sup>。

从探讨新的激光晶体材料出发, 我们对 YPP: Er, Tm 晶体的合成与结构进行了研究。

### 二、实验

1. 水热法合成晶体<sup>[4]</sup>。
2. SP-1050 型红外分光光度计测定了红外光谱。
3. X-射线粉末衍射法分析了晶体结构。

### 三、结果与讨论

#### 1. 温度对结晶习性的影响

YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>:Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 晶体与原子序数较小的轻稀土五磷酸盐晶体相比, 在热的多聚磷酸盐中有较大的溶解度, 故在浓度配比较小的溶液中不易析晶。我们采用 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (重量比) 为 1:22~23, 在 580°C 左右, 均可得到晶形完整、透明的晶体。

原则上, 一个晶体的外形是由其内部结构所决定的, 但实际上不可避免地要受到晶体生长时各种环境因素的影响。温度、体系的均匀性、杂质和溶液的过饱和度等都能通过改变晶面间的相对生长速度而影响整个晶体的形态。

温度的变化直接导致了过饱和度的变化, 相应地改变了晶面的比表面自由能及不同晶面间相应的

表 1 YP<sub>5</sub>O<sub>14</sub>:Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> 晶体的生长条件及结果

组 成	生长温度	生长周期	结 果
Y <sub>0.7</sub> Er <sub>0.3</sub> P <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	588°C	15 天	六边形, 淡粉色, 透明
Y <sub>0.69</sub> Er <sub>0.3</sub> Tm <sub>0.01</sub> P <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	595°C	15 天	平板状, 淡粉色, 透明, 条纹严重
Y <sub>0.6</sub> Er <sub>0.3</sub> Tm <sub>0.05</sub> P <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	610°C	11 天	平板状, 淡粉色, 透明, 缺陷严重
Y <sub>0.65</sub> Er <sub>0.3</sub> Tm <sub>0.07</sub> P <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	580°C	11 天	六边形, 淡粉色, 透明
Y <sub>0.6</sub> Tm <sub>0.1</sub> P <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	595°C	12 天	主要平板状, 无色, 透明, 条纹严重
TmP <sub>5</sub> O <sub>14</sub>	588°C	12 天	长条状, 无色透明晶体

\* 长春光学精密机械学院 86 届毕业生。

生长速率而引起晶形的变化。表 1 给出了在不同的生长温度下所得到的晶体主要形貌。

实验结果表明,在其它条件基本相同的情况下,晶体的形态与生长温度是密切相关的。一般在 580°C 左右生长的晶体主要呈现六边形(见图 1(a))。而较高温度 610°C 左右所得晶体主要是平板状(见图 1(b))。这是由于沿  $b$  轴生长的速率要大于  $a$  轴和  $c$  轴。



图 1  $YF_5O_{14}:Er,Tm$  晶体的形态  
(a)—580°C 生长的六边形晶体  
(b)—610°C 生长的平板状晶体

## 2. 晶体缺陷

### (1) 包裹体

在偏光显微镜下观察到晶体中有气泡、乳白色的颗粒等包裹体(见图 2(a))。在晶体生长过程中,由于温度(或偶然因素)的波动,破坏了稳态生长条件,使生长界面不平整,生长速率快的部分与生长慢的部分之间俘获了杂质,从而形成了包裹体。我们

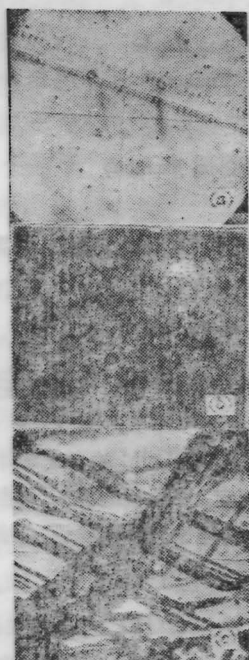


图 2  $YF_5O_{14}:Er,Tm$  晶体的缺陷  
(a)—包裹体; (b)—条纹; (c)—裂隙

的实验结果是,高温(610°C)下得到的晶体,由于生长速率快,包裹体等缺陷严重。

### (2) 条纹

平行于晶面,可以观察到生长条纹(见图 2(b))。这可能是由于两方面的因素:一是在这种粘稠的多磷酸盐体系内,介质输运不好,常常再现出成分的变化;二是温度的波动,使生长速度有规则地变化。

### (3) 裂隙

宏观和偏光显微镜下均可观察到从晶体表面向晶体的内部延伸的带状或者针状裂隙(见图 2(c))。它的成因来自两方面:一是在晶体生长过程中溶质的扩散与生长速度不匹配形成的;二是晶体在洗出或者受到热冲击形成的局部断裂。

## 3. 晶体结构

图 3 给出晶体在 420~1680  $cm^{-1}$  范围的红外吸收光谱,从 P—O 键和 P—O—P 键的特征振动谱图看,根据文献[10]分析晶体结构应属第二类,即单斜晶系 II,空间群为  $C_2/C_2$ 。说明  $YPP:Er^{3+},Tm^{3+}$  系列晶体的结构基本上为单斜晶系 II(见图 3(a))。但在实验中观察到  $Y_{0.7}Er_{0.3}PP$  晶体的红外吸收光谱很接近稀土五磷酸盐晶体的第三类结构(正交晶系)。为此,我们又对晶体进行了 X-射线衍射分析,计算了晶面间距  $d$  值。与标准卡片相比,表明  $Y_{0.7}Er_{0.3}PP$  晶体的结构基本上为正交晶系,空间群  $P_{nma}$ ,还含有少量的单斜结构(见图 4(a)和(b))。

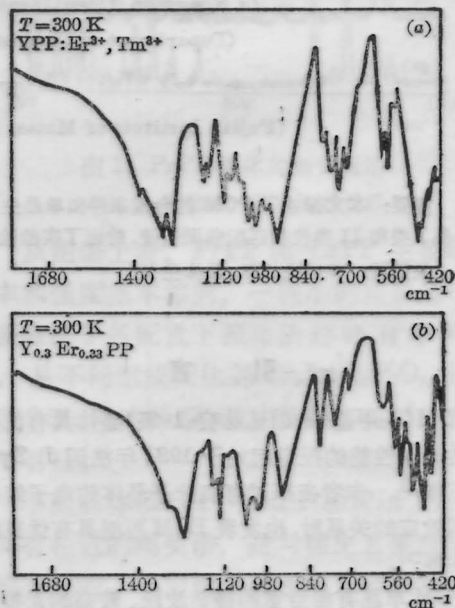


图 3  $YF_5O_{14}:Er^{3+},Tm^{3+}$  (a)和  $Y_{0.7}Er_{0.3}P_5O_{14}$  (b) 晶体的红外吸收光谱

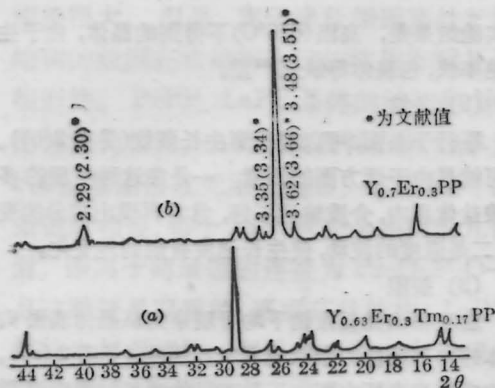


图4  $Y_{0.63}Er_{0.3}Tm_{0.17}PP$ (a)和  $Y_{0.7}Er_{0.3}PP$ (b)晶体的X-射线结构分析谱图

### 参 考 文 献

1 H. G. Danielmeyer *et al.*, *J. Crystal Growth*, **23**

(4), 298 (1974)  
 2 于亚勤 *et al.*, 发光与显示, **2**, 57 (1982)  
 3 于亚勤 *et al.*, 发光与显示, **6**, 230 (1985)  
 4 于亚勤 *et al.*, 无机材料学报, **2**(2), 105 (1987)  
 5 王继扬 *et al.*, 人工晶体, **10**(3), 106 (1987)  
 6 E. P. Chicklis *et al.*, Electro-optics/Laser 78 Conference Exposition, 531~537  
 7 D. P. Dever *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **18**, 123 (1971)  
 8 A. M. Prochorov *et al.*, *Solid State Phys.* (10), 69 (1977)  
 9 A. M. Морозов *et al.*, *Оптика и спектроскопия*, **39** (I-3), 605 (1975)  
 10 M. Beucher, *et al.* Proc. 6th Rare Earth Research Conf., Paris 1969, 323

(收稿日期: 1988年1月11日)

## 有机非线性光学晶体 POM 的研制

李宋贤 陈建中 董美斌 王家和  
(福州大学化学系)

吴柏昌  
(中国科学院福建物构所)

### Development of organic nonlinear optical crystal POM

*Li Songxian, Chen Jianshong, Dong Meibin, Wang Jiahe*  
(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou)

*Wu Bochang*  
(Fujian Institute of Matter Structure, Academia Sinica, Fuzhou)

**摘要:** 本文探索了 POM 的合成条件和单晶生长条件,测定了单晶的透光曲线和光损伤阈值。计算了 POM 单晶 I 类和 II 类位相匹配曲面轨迹,给出了实验验证结果。

**关键词:** 非线性光学, 晶体生长

### 一、引 言

POM(3-甲基-4-硝基吡啶-1-氧)晶体具有优良非线性光学性能的报道起始于 1981 年法国 J. Zyss 等的工作<sup>[1]</sup>。作者在探讨有机分子晶体的电子结构与倍频效应的关系时,也发现 POM 可能具有优良的倍频性能<sup>[2]</sup>。

POM 单晶有相当宽的透明波段、较高的光损伤阈值和非线性光学系数 ( $d_{33}^{KDP}:d_{33}^{Yrea}:d_{33}^{POM}=1:3.1:14.3$ )<sup>[1]</sup>及较高的转换效率,因而它特别可望应用于

新型的低功率半导体激光器、光参量振荡、光参量放大器、波导等器件。

本文主要探讨了 POM 的合成条件、溶剂的筛选、介稳区的测定、降温量的控制、线性光学性能的测定、位相匹配的理论计算和验证、倍频系数及其转换效率的测定等方面的工作。

### 二、POM 的合成

#### 1. 晶体的合成

POM 是由 3-甲基吡啶经氧化和硝化两个步骤