

DyP₅O₁₄ 晶体的新相

洪广言 刘书珍 李红军 越淑英

(中国科学院长春应用化学研究所)

1984年8月28日收到

提 要

本文首次观察到具有单斜 I($P2_1/c$) 的 DyP₅O₁₄ 晶体,并用光学显微镜,X射线结构分析和红外光谱等方法予以证明. DyP₅O₁₄ 在室温下存在着 $mmmF_2/m$ 类铁弹体的单斜 I 结构,其铁弹相变温度为 $159 \pm 3^\circ\text{C}$. 单斜 I 的 DyP₅O₁₄ 的晶胞参数, $a = 8.62 \text{ \AA}$, $b = 3.84 \text{ \AA}$, $c = 12.82 \text{ \AA}$, $\beta = 90.28^\circ$. 这一发现是 LnP₅O₁₄ 晶体结构类型转变的必然结果,并使它们的性质变化规律更加完整.

一、引 言

稀土五磷酸盐 (LnP₅O₁₄) 晶体具有良好的化学和光学性质,受到人们的注视,并在激光与发光材料方面获得应用. 近年来对 LnP₅O₁₄ 晶体的生长、结构及其光谱等方面又有深入的研究^[1-3]. Beucher^[4] 曾确定 LnP₅O₁₄ 晶体存在着三种不同的结构类型,即单斜 I($P2_1/c$)、单斜 II(C_2/c) 和正交 III($Pnmc$),并认为五磷酸镱 (DyP₅O₁₄) 晶体在室温下只存在单斜 II 和正交 III 两种结构. 后来相继有人^[5-6]测定 DyP₅O₁₄ 的晶体结构,所得结果与前者一致. 我们在广泛研究 LnP₅O₁₄ 晶体生长与结构的基础上,根据它们性质变化的规律认为, DyP₅O₁₄ 应该存在具有铁弹畴的单斜 I 晶体. 我们生长出这种晶体,并用光学、X射线结构分析和光谱等方法予以证明,由此丰富了 LnP₅O₁₄ 晶体的结构变化规律.

二、DyP₅O₁₄ 晶体生长及其外形

DyP₅O₁₄ 晶体采用蒸发溶液法生长,晶体生长装置详见文献[1]. 其工艺条件是,称取一定量磷酸 (G. R.) 置于黄金坩埚中,按一定的配比加入 Dy₂O₃ (纯度 $\geq 99.9\%$),搅拌后放入炉管中,缓慢地升温至约 250°C ,保温 2 天,使磷酸脱水和 Dy₂O₃ 溶解,然后升温至约 550°C ,恒温生长晶体,约 20 天后取出坩埚,趁热倾去母液,待坩埚冷至室温,用热水漂洗晶体多次,直至水呈中性,晶体晾干备用. DyP₅O₁₄ 晶体黄色、透明. 常见为板状或粒状,其中板状晶体质量较好,最大晶体尺寸可达 10 mm. 观察到晶体的外形主要有两种(见图 1): 一种酷似于 NdP₅O₁₄^[7],可能是单斜 I 的 DyP₅O₁₄ 晶体;另一种为常见的单斜 II 的 DyP₅O₁₄ 晶体.

Weber^[5] 指出在铁弹体中施加应力可以引起状态的变化。我们对存在畴的 $\text{DyP}_3\text{O}_{14}$ 晶体施加一个很小的外力,在偏光显微镜下观察到畴壁沿(001)面移动,外力消除、畴壁立刻再现。根据铁弹相变理论,在内部具有自发应变的晶体,当施加外力时,晶体从一个取向状态转变到另一个取向状态,这种晶体称为 Aizu 铁弹体。 $\text{DyP}_3\text{O}_{14}$ 正是这类铁弹体,它属于单斜 I 结构的 $mmmF_2/m$ 类铁弹体。

文献[5]和[6]对 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 晶体的铁弹相变进行了研究。仅仅观察到 La-Tb 的 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 存在着铁弹畴,而没有发现其他稀土五磷酸盐有铁弹畴存在,因此误认为 $\text{DyP}_3\text{O}_{14}$ 只存在单斜 II 和正交 III 的结构。这一结论是不全面的。

四、晶体的结构分析

为进一步证实 $\text{DyP}_3\text{O}_{14}$ 晶体的单斜 I 结构的存在,我们对两种不同外形的样品进行 X 射线结构分析,得到两种截然不同的衍射图。一种与 $\text{NdP}_3\text{O}_{14}$ 的相似,应属于单斜晶系 I,空间群为 $P2_1/c$;另一种与 $\text{ErP}_3\text{O}_{14}$ 相似,应属于单斜 II,空间群为 C_2/c 。根据同晶置换原理,用单斜晶系的面间距公式,计算出不同结构的 $\text{DyP}_3\text{O}_{14}$ 的晶胞参数,列于表 1。

表 1 $\text{DyP}_3\text{O}_{14}$ 晶体的晶胞参数

结构类型	空间群	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$	文 献
单 斜 I	$P2_1/c$	8.62	8.84	12.82	90.68	本 文
单 斜 II	C_2/c	12.82	12.67	12.38	91.45	本 文
		12.90	12.79	12.46	91.30	[2]
正 交 III	$Pnmc$	8.950	12.75	8.726		[2]

根据 X 射线结构分析的结果,证实 $\text{DyP}_3\text{O}_{14}$ 存在着文献中尚未报道的新相,即单斜晶系 I 相。这一结果与稀土五磷酸盐晶体性质变化规律相符,随着稀土元素原子序数的增加, $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 的晶体结构由单斜 I 向单斜 II 和正交 III 转变,这种转变与三价稀土的离子半径和键合能力密切相关。 Dy^{3+} 的离子半径为 $0.91 \text{\AA}$, 它比 Ho^{3+} 的离子半径大 $0.02 \text{\AA}$, 而比易形成单斜 I 结构的 Tb^{3+} 的离子半径仅小 $0.01 \text{\AA}$ 。从文献[1]所给出的 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 晶

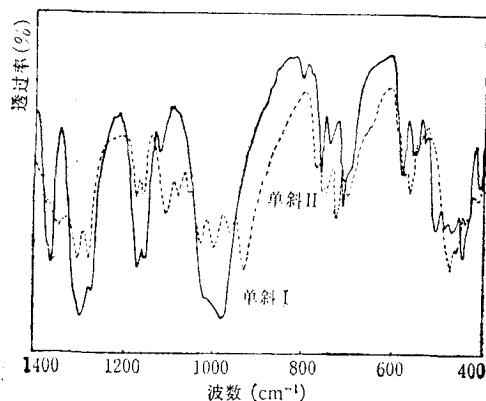


图 3 $\text{DyP}_3\text{O}_{14}$ 晶体的红外光谱(室温)

体中 L_n-O 键的平均距离可知, $Tb-O$ 为 $2.392 \text{ \AA}$, $Ho-O$ 为 $2.344 \text{ \AA}$, 而 $Dy-O$ 却处于两者之间为 $2.368 \text{ \AA}$. 由此表明, DyP_5O_{14} 晶体在 $L_nP_5O_{14}$ 的结构类型转变中处于过渡状态, 在不同的生长条件下, 它可能形成三种不同结构类型的晶体, 其中以单斜 II 更为常见.

红外光谱作为 $L_nP_5O_{14}$ 晶体结构类型的确定是一种简便而准确的方法^[2,3]. 选取不同外形的 DyP_5O_{14} 晶体进行红外光谱测定, 结果示于图 3. 从图 3 可见, 虽然晶体在 $900-1400\text{cm}^{-1}$ 之间均呈现 $P-O$ 键的特征吸收, 但它们的谱带劈裂情况明显不同, 并分别与单斜晶系 I 和单斜晶系 II 的 $L_nP_5O_{14}$ 相符. 由此更进一步证明, DyP_5O_{14} 在室温下存在单斜 I 结构的晶体.

参 考 文 献

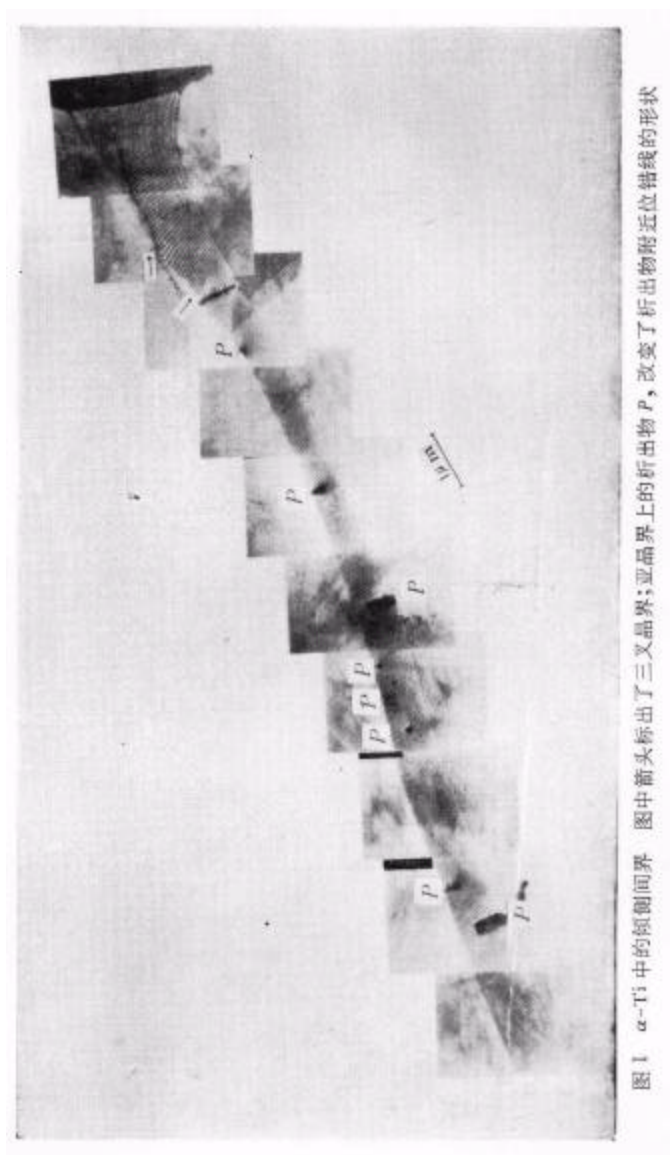
- [1] 洪广言、越淑英, 硅酸盐学报, **11**(1983), 173.
- [2] 洪广言等, 稀土化学论文集, 科学出版社, (1982), 130页.
- [3] 席时权等, 光谱学与光谱分析, **4**(1984), 8.
- [4] M. Bagieu-Beucher and D. Tranguet, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, **93**(1970), 505.
- [5] H. P. Weber, B. C. Tofield, P. F. Liao, *Phys. Rev.*, **11**(1975), 1152.
- [6] T. Kobayashi, T. Sawad, H. Ikeo, *J. Phys. Soc. Japan*, **40** (1976), 595.
- [7] 陆宝生、陈焕鑫、陈福生, 物理学报, **27**(1978), 609.
- [8] K. Aizu, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**(1969), 387.

A NEW PHASE OF DyP_5O_{14} CRYSTAL

HONG GUANG-YAN LIU SHU-ZHEN LI HONG-JUN YUE SHU-YING
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

DyP_5O_{14} crystal with monoclinic I ($P2_1/c$) phase was found and was verified by optical microscopy, X-ray structure analysis and infrared spectroscopy. DyP_5O_{14} crystal with monoclinic I phase contains $mmmF_2/m$ ferroelastic domain. The temperature of ferroelastic phase transition is $159 \pm 3^\circ\text{C}$. The lattice parameters of DyP_5O_{14} crystal with monoclinic I Phase are $a = 8.62 \text{ \AA}$, $b = 8.84 \text{ \AA}$, $c = 12.82 \text{ \AA}$, $\beta = 90.68^\circ$.



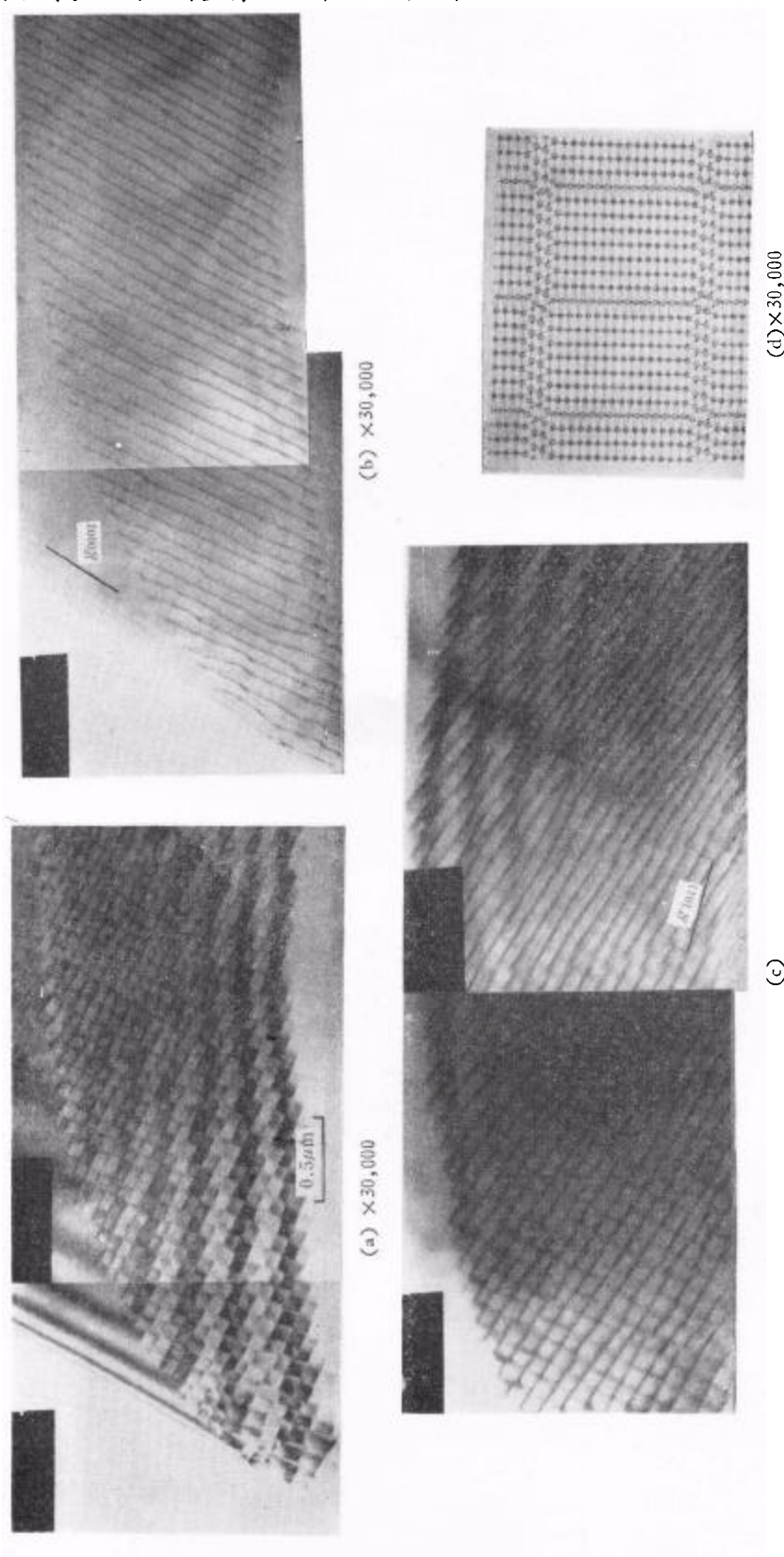


图2 柱面上的扭转晶界 (a)~(c) 为不同衍射条件下的衍衬像; (a) $(1\bar{1}00)$ 面上的扭转晶界; (b) $g = 0002$ 时, Burgers 矢量为 $1/3 [11\bar{2}0]$ 的一组位错不可见; (c) $g = 1011$ 时, Burgers 矢量为 $1/3 [1123]$ 的一组位错不可见; (d) 柱面上形成扭转晶界的示意图, 圆圈和圆点分别表示界面上、下一层原子的位置

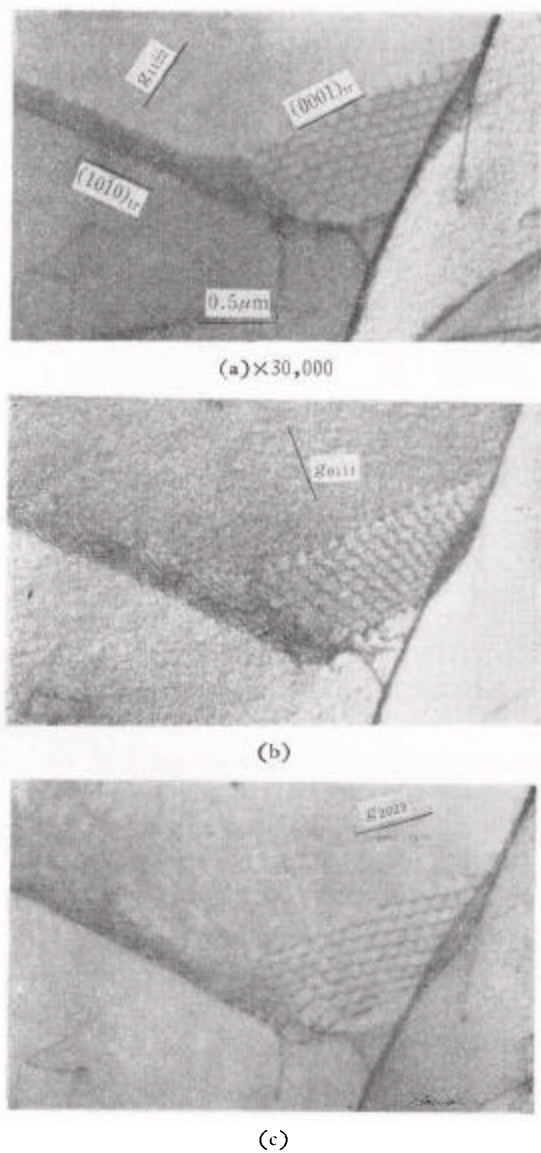


图3 位于基面和柱面上的扭转晶界 (a)–(c) 为不同衍射条件下的衍衬像,图中标出了衍射矢量。从(c)图中可以看出,基面上的一条位错线在柱面上分解成两条位错线

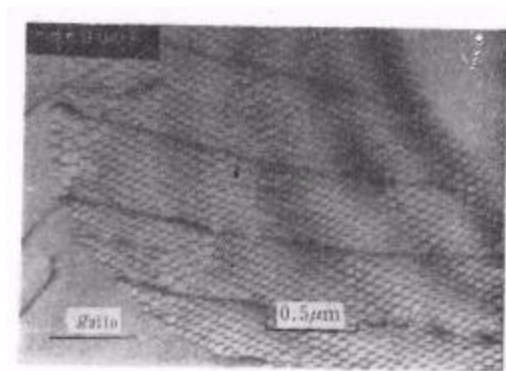


图4 基面上的扭转晶界对位错运动的阻碍作用 $\times 30,000$