

稀土五磷酸盐晶体折射率和密度的测定

李 宝 祥

(中国科学院长春应用化学研究所)

1986年6月20日收到

提 要

本文研究了14种 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$) 晶体的折射率 (N_e, N_m, N_p), 密度 (D), 克分子体积 (V_M), 克分子折射度 (R_M), 同时还研究了波长、温度对晶体光学性质的影响, 获得了一些规律性的结果。认为稀土化合物性质的变化规律不仅与稀土离子的特性有关, 而且与周围环境的改变有关。

一、引 言

自1972年 Danielmeyer 等人^[1]发现 $\text{Nd P}_5\text{O}_{14}$ 晶体是一种高钕浓度的激光材料后, 人们在对它开展广泛深入研究的同时, 也对其它稀土五磷酸盐晶体进行了研究。但是, 十多年来人们仅限于晶体的生长、结构和光谱等方面的研究, 而对于晶体其它性质的研究甚少, 特别是晶体的折射率、克分子体积、克分子折射度、折射率温度系数等一些重要的物理常数, 至今未见报道。鉴于这些物理性质在鉴定未知矿物和新晶体研究中占有重要的位置。因此, 开展这方面的工作是有意义的。

本文主要对稀土五磷酸晶体若干物理性质进行了测量, 研究了它们的变化规律及其理论基础。同时还研究波长、温度对晶体光学性质的影响。

二、实 验 方 法

1. 晶体生长 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$) 晶体是采用水热法生长, 将一定配比的稀土氧化物(纯度99.9%)和磷酸(G. R)置于黄金坩埚中, 搅拌后放入炉管中, 用 DWT-702 控温仪控制温度, 缓慢地升温至约 250°C , 保持2—3天, 使磷酸脱水和稀土氧化物溶解。然后升温至约 550°C , 恒温生长10—20天后取出坩埚, 倾去母液, 用热水漂洗多次, 水呈中性为止, 即可得到透明晶体。

2. 晶体物理性质的测量 采用 MUH-8 型光学显微镜、X射线衍射仪研究了晶体的结晶特征。晶体三个光主轴折射率是应用色变法在多用双变折射仪上进行测定。首先对晶体进行光学定向后, 通过先后二次更换浸油A和B分别求出 λ_A 和 N_{DA} , λ_B 和 λ_{DB} ; 然后在哈德曼色散网上便可求出晶体某一光学主轴的折射率值。重复上述过程, 其余两个光主轴折射率也即可求出。这种方法求出的折射率值的精度可达 ± 0.00015 。晶体密度

采用比重瓶法测得。

三、结果与讨论

1. 晶体的结晶特征 稀土五磷酸盐晶体是一类具有笼状结构的稀土多聚磷酸盐。晶体化学式为 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$)。其晶体结构有三种类型^[2]：即单斜晶系 I 型(空间群为 P_{21}/c)，单斜晶系 II 型(空间群为 C_2/c) 和正交晶系 III 型(空间群为 P_{mnc})。一般来说， $\text{La} \rightarrow \text{Tb}$ 晶体结构呈现单斜晶系 I 型， $\text{Dy} \rightarrow \text{Lu}$ 晶体结构呈现单斜晶系 II 型。但是值得强调的是 Dy 和 Ho 两种晶体具有两种结构类型，即 Dy 晶体有时呈现单斜晶系 I 型^[3]， Ho 晶体有时呈现正交晶系 III 型^[4]。我们主要研究 Dy 和 Ho 晶体结构是单斜 II 型的晶体。实验表明 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在生长过程中较易发育成完整的晶体，特别是 $\text{La} \rightarrow \text{Tb}$ 晶体比 $\text{Dy} \rightarrow \text{Lu}$ 晶体更易发育成理想的晶形，但是轻稀土元素的晶体与重稀土元素的晶体在外形上却存在着较大的差别， $\text{La} \rightarrow \text{Tb}$ 晶体常见的理想晶形是六角棱柱体(见图 1(a))，而 $\text{Dy} \rightarrow \text{Lu}$ 晶体常见的理想晶形是六角形板状晶体(见图 1(b))。

这种形态上的差别，说明晶体的外形除了与晶体生长条件有关外，也与晶体的结构有关。这两种结晶形态的晶体在正交偏光下观察都比任何结晶形态的晶体具有较小的应变，因此晶体具有较好的光学质量，对于应用是十分有利的。

2. 晶体的物理性质 为了研究稀土对晶体性质的影响，我们在五磷酸盐晶体中，掺入各种稀土氧化物，生长出 14 种稀土五磷酸盐晶体，测定了它们三个光主轴折射率、密度，并根据劳伦次-劳伦士理论计算出晶体的克分子体积和克分子折射度(求 R_M 时所用折射度值为 $\bar{N}_D$)，其结果均列于表 1 中。

从表 1 可以看出，含三价稀土氧化物的稀土五磷酸盐晶体性质的变化规律：随着稀土元素原子序数的增加、晶体密度上升、克分子体积及折射度下降，而在折射率变化的曲线中，在 Gd 和 Pr 处发生转折，并以 $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ 晶体折射率值为最高。

晶体性质的这种变化特征，必须密切联系稀土元素的原子结构。存在所谓“镧系收缩效应”，也就是说随着原子序数增加，三价稀土离子半径逐渐减小，结构的紧密度增强，以上效应促使晶体的克分子体积下降、密度上升。由于 R_M 与 V_M 成正比，所以 R_M 随着原子序数增加也呈现递降趋势。晶体折射率与克分子体积成反比，而与克分子折射度成正

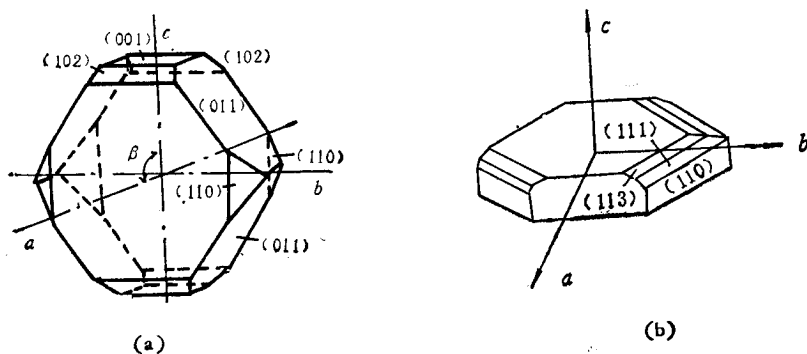


图 1 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 晶体理想的晶形

表 1 $\text{LnP}_3\text{O}_{14}$ 晶体的物理性质 ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$, $T = 20^\circ\text{C}$)

$\text{LnP}_3\text{O}_{14}$	稀土离子 原子序数	稀土离子 半径($\text{\AA}$)	折 射 率			$\bar{N}_D$	D (g/cm^3)	V_M (cm^3/mol)	R_M (cm^3)
			N_g	N_m	N_p				
$\text{LaP}_3\text{O}_{14}$	57	1.06	1.6145	1.6015	1.5956	1.6038	3.29	157.377	54.119
$\text{CeP}_3\text{O}_{14}$	58	1.03	1.6172	1.6070	1.6023	1.6088	3.32	156.319	54.110
$\text{PrP}_3\text{O}_{14}$	59	1.01	1.6247	1.6132	1.6079	1.6153	3.33	156.086	54.491
$\text{NdP}_3\text{O}_{14}$	60	1.00	1.6230	1.6120	1.6070	1.6140	3.39	154.307	53.781
$\text{SmP}_3\text{O}_{14}$	62	0.96	1.6232	1.6122	1.6071	1.6142	3.44	153.840	53.629
$\text{EuP}_3\text{O}_{14}$	63	0.95	1.6242	1.6125	1.6072	1.6146	3.47	152.974	53.359
$\text{GdP}_3\text{O}_{14}$	64	0.94	1.6298	1.6158	1.6094	1.6183	3.55	151.017	52.931
$\text{TbP}_3\text{O}_{14}$	65	0.92	1.6290	1.6148	1.6082	1.6175	3.58	150.219	52.593
$\text{DyP}_3\text{O}_{14}$	66	0.91	1.6196	1.6143	1.6021	1.6120	3.61	149.961	52.130
$\text{HoP}_3\text{O}_{14}$	67	0.89	1.6152	1.6102	1.5987	1.6080	3.63	149.805	51.855
$\text{ErP}_3\text{O}_{14}$	68	0.88	1.6137	1.6086	1.5965	1.6063	3.65	149.622	51.618
$\text{TmP}_3\text{O}_{14}$	69	0.87	1.6133	1.6080	1.5958	1.6057	3.67	149.263	51.455
$\text{YbP}_3\text{O}_{14}$	70	0.86	1.6130	1.6076	1.5952	1.6052	3.70	149.162	51.391
$\text{LuP}_3\text{O}_{14}$	71	0.85	1.6125	1.6072	1.5950	1.6049	3.72	148.879	51.268

表 2 晶体光学性质与波长的关系

晶体 光 性 波长($\text{\AA}$)	$\text{GdP}_3\text{O}_{14}$					$\text{ErP}_3\text{O}_{14}$				
	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	$2V$	N_g	N_m	N_p	$N_g - N_p$	$2V$
4861	1.6378	1.6300	1.6260	0.0118	$71^\circ 14'$	1.6152	1.6102	1.5991	0.0161	$67^\circ 42'$
5180	1.6348	1.6245	1.6197	0.0151	$68^\circ 38'$	1.6142	1.6091	1.5976	0.0166	$67^\circ 20'$
5461	1.6327	1.6207	1.6152	0.0175	$68^\circ 72'$	1.6136	1.6084	1.5965	0.0171	$66^\circ 56'$
5893	1.6298	1.6158	1.6094	0.0204	$68^\circ 08'$	1.6133	1.6080	1.5958	0.0175	$66^\circ 45'$
6563	1.6266	1.6105	1.6034	0.0232	$67^\circ 10'$	1.6119	1.6065	1.5940	0.0179	$66^\circ 38'$
6870	1.6254	1.6083	1.6008	0.0242	$67^\circ 0'$	1.6116	1.6062	1.5935	0.0181	$66^\circ 12'$

比 ($n \propto \frac{R_M}{V_M}$), 因此晶体折射率随着原子序数的增加不存在直线关系。

3. 波长、温度对晶体光学性质的影响 以 $\text{GdP}_3\text{O}_{14}$ 与 $\text{ErP}_3\text{O}_{14}$ 晶体为例, 从表 2 可以发现 $\text{GdP}_3\text{O}_{14}$ 与 $\text{ErP}_3\text{O}_{14}$ 晶体光学性质的变化规律: 随着入射波长的增加, 晶体三个光主轴折射率降低、光轴角减小, 而双折射率增大, 但是值得指出的是它们随波长变化的斜率却不相同, 前者大于后者, 特别是在向短波方向变化时, 这一现象更为明显。

对于 $\text{PrP}_3\text{O}_{14}$, $\text{NdP}_3\text{O}_{14}$ 与 $\text{HoP}_3\text{O}_{14}$, $\text{TmP}_3\text{O}_{14}$ 几种晶体的研究也得到类似的结果。也就是说, 按照它们性质变化的特征, 大致可分为两类, 即: 具有空间群为 $P_2 1/c$ 的 $\text{PrP}_3\text{O}_{14}$, $\text{NdP}_3\text{O}_{14}$, $\text{GdP}_3\text{O}_{14}$ 三种正光性晶体近于一类; 而具有空间群为 C_2/c 的 $\text{HoP}_3\text{O}_{14}$, $\text{ErP}_3\text{O}_{14}$, $\text{TmP}_3\text{O}_{14}$ 三种负光性晶体可属于另一类。这一现象说明, 晶体性质的变化规律不仅与稀土元素本身的特性有关, 而且也可能与晶体的结构有关。

从图 2 可知, 温度对晶体折射率的影响是随着温度的升高折射率下降, 并且变化的斜率大致相同。

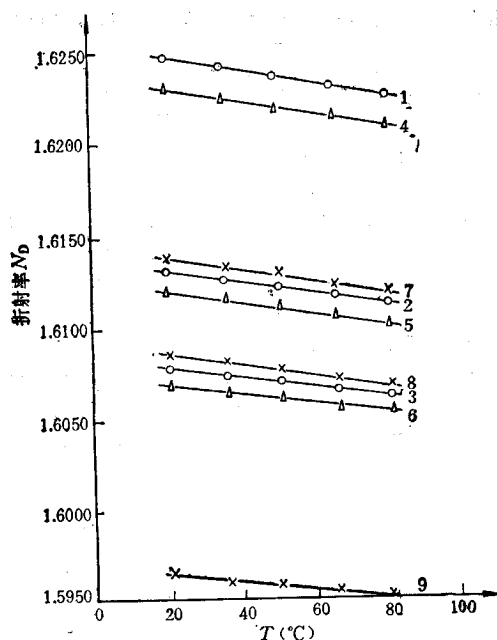


图 2 晶体折射率与温度的关系

1, 2, 3 分别为 $\text{PrP}_3\text{O}_{14}$ 晶体三个光主轴折射率 N_g , N_m , N_p ; 4, 5, 6 分别为 $\text{NdP}_3\text{O}_{14}$ 晶体三个光主轴折射率 N_g , N_m , N_p ; 7, 8, 9 分别为 $\text{ErP}_3\text{O}_{14}$ 晶体三个光主轴折射率 N_g , N_m , N_p .

表 3 晶体折射率温度系数

波 长 (Å)	$\text{LnP}_3\text{O}_{14}$	$\frac{dN}{dT} \times 10^{-5}$		
		$\frac{dN_g}{dT}$	$\frac{dN_m}{dT}$	$\frac{dN_p}{dT}$
5893	$\text{PrP}_3\text{O}_{14}$	-3.39	-3.12	-2.68
	$\text{NdP}_3\text{O}_{14}$	-3.46	-3.18	-2.71
	$\text{GdP}_3\text{O}_{14}$	-3.42	-3.14	-2.64
	$\text{TbP}_3\text{O}_{14}$	-3.39	-3.10	-2.66
	$\text{HoP}_3\text{O}_{14}$	-3.37	-3.16	-2.70
	$\text{ErP}_3\text{O}_{14}$	-3.30	-3.15	-2.67

但是衡量温度对晶体折射率的影响,通常是采用折射率温度系数这个物理量来表征。根据公式

$$\frac{dN}{dT} = \frac{N_1 - N_2}{T_2 - T_1},$$

式中 dN/dT 为晶体的温度系数; N_1 为在 T_1 温度下的晶体折射率值; N_2 为在 T_2 温度下的晶体折射率值。

我们求出了几种晶体折射率温度系数,均列于表 3 中。

从表 3 可知, $\text{PrP}_3\text{O}_{14}$, $\text{NdP}_3\text{O}_{14}$, $\text{GdP}_3\text{O}_{14}$, $\text{TbP}_3\text{O}_{14}$, $\text{HoP}_3\text{O}_{14}$, $\text{ErP}_3\text{O}_{14}$ 晶体折射率温度系数相近,这说明它们受温度的影响大致相同。

四、结 论

1. $\text{Ln P}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$) 晶体是一类具有笼状结构的稀土多聚磷酸盐. 其晶体结构有两种类型: $\text{La} \rightarrow \text{Tb}$ 晶体为单斜晶系 I 型(空间群为 P_{21}/c), 理想的结晶外形为六角棱柱体. $\text{Dy} \rightarrow \text{Lu}$ 晶体为单斜晶系 II 型(空间群为 C_2/c), 理想的结晶外形为六角形板状. 这是由于晶体的结晶形态除了决定于晶体生长条件外, 还与晶体的结构有关.

2. 稀土掺入五磷酸盐晶体中, 引起了晶体性质的变化, 其变化的规律是随着稀土原子序数增加克分子体积缩小、密度上升. 这与“镧系收缩现象”有关. 由于克分子折射度与克分子体积成正比, 所以克分子折射度随着原子序数增加呈现递降趋势. 晶体折射率与克分子体积成反比, 而与克分子折射度成正比, 因此, 晶体折射率随原子序数的增加不存在直线关系.

3. 实验表明, 晶体折射率和光轴角均随着波长的增加而减小, 双折射率增大, 但是它们变化的斜率却因稀土离子本身的特性及晶体结构的不同而不同, 以 $\text{GdP}_5\text{O}_{14}$ 为典型的一类大于以 $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 为典型的一类. 折射率与温度成反比, 由于晶体折射率温度系数相近似, 这说明它们受温度的影响大致相同.

洪广言、白云起同志提供了样品, 长春地质学院常丽华、陈华同志提供了帮助, 谨此一并致谢.

参 考 文 献

- [1] H. G. Danielmeyer and H. P. Weber, *IEEE J. Quant. Elect.*, **8** (1972), 805.
- [2] M. Bagieu-Bucher and D. Tranqui, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, **93** (1970), 505.
- [3] 李宝祥、李红军、洪广言, 硅酸盐学报, **12**(1984), 478.
- [4] D. Tranqui, M. Bagieu-Bucher and A. Durif, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, **95**(1972), 437.

THE MEASUREMENT OF REFRACTIVE INDICES AND DENSITY OF RARE-EARTH PENTAPHOSPHATE CRYSTALS

LI BAO-XIANG

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this work, the refractive indices, density, molar volume and molar refractive degree of $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ crystals have been measured.

The influence of wavelength and temperature on optical properties was also studied and some regular results were obtained.

These results indicated that the properties of rare-earth compounds depend not only on the nature of rare-earth ion itself but also on the conditions of environment.

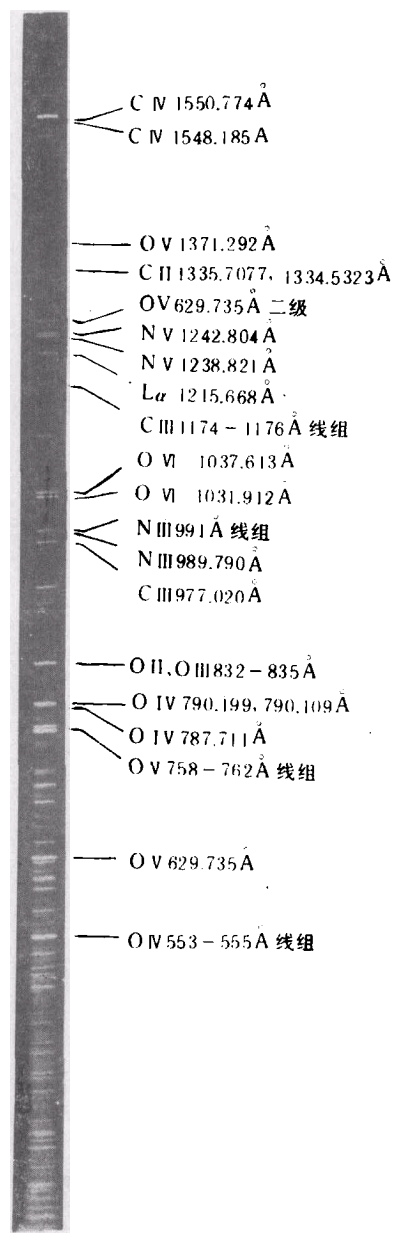


图1 CT-6B 托卡马克等离子体的
1580—550 Å波段的光谱

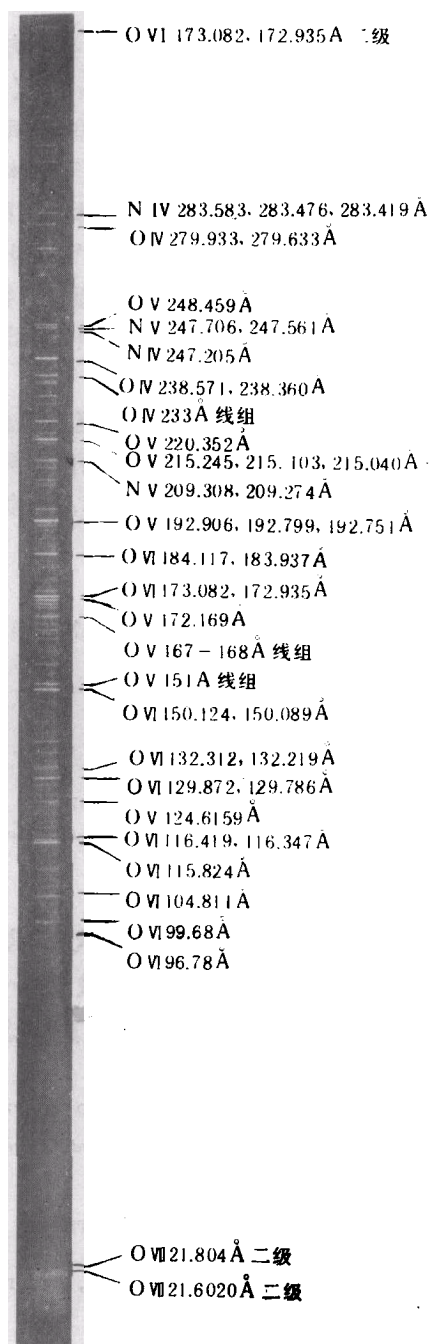


图2 CT-6B 托卡马克等离子体的
460—43 Å波段的光谱