

稀土五磷酸盐晶体显微硬度的测定

李 宝 祥

(中国科学院长春应用化学研究所)

1988年6月17日收到

本文测定了14种 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$) 晶体的硬度,同时还研究了硬度的非等向性,以及温度对硬度的影响。最后指出晶体硬度不仅与晶体的结构、晶格能有关,而且也与温度的影响有关。

一、引 言

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。十多年来人们在晶体生长、结构、光谱^[1]、铁弹相变^[2]、光性^[3]等方面做了较为深入的研究。但是对于晶体的机械性能却研究得甚少,特别是硬度这一重要性质,至今尚无系统的报道,因此开展这一研究是有意义的。

本文主要测量了14种 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$) 晶体的硬度。讨论了硬度与阴阳离子间距和晶格能的关系。研究了硬度的非等向性以及晶体结构的关系,同时还研究了温度对晶体硬度的影响。

二、实 验 方 法

采用水热法生长出14种 $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 晶体^[4]。使用 HX-1 型显微硬度计测定了晶体的硬度。为保证测量的可靠性,对于每个晶面的硬度均重复测量50次以上取其平均值。测量误差为 ± 0.02 。由于晶体硬度具有非等向性,所以选取(100), (010), (001)三个面硬度的平均值为晶体的硬度。为了研究硬度与温度的关系,我们借助于一个热台装置控制晶

表1 晶体硬度与阴阳离子

晶 体	$\text{LaP}_5\text{O}_{14}$	$\text{CeP}_5\text{O}_{14}$	$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$	$\text{NdP}_5\text{O}_{14}$	$\text{SmP}_5\text{O}_{14}$	$\text{EuP}_5\text{O}_{14}$
稀土离子原子序数	57	58	59	60	62	63
稀土离子电价	3	3	3	3	3	3
空间群	P_{21}/c	P_{21}/c	P_{21}/c	P_{21}/c	P_{21}/c	P_{21}/c
阴阳离子间距($\text{\AA}$)	5.992	5.965	5.944	5.926	5.895	5.881
晶格能(kcal/mol)	1319.905	1348.255	1371.381	1391.946	1429.183	1446.803
维氏硬度(kg/mm ²)	91.01	100.52	111.46	122.84	132.22	142.35

体的温度,用镍铬热偶配合 702 温控仪测温,其温差为 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

三、结果与讨论

1. $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ 晶体的硬度测定

我们应用显微硬度法测出 14 种晶体的硬度,并根据费尔斯曼理论计算出它们的晶格能,其结果均列于表 1 中。

从表 1 可知,含有三价稀土氧化物的稀土五磷酸盐晶体的硬度,随着原子序数的增加而递增。晶体硬度的这种变化特征,是由于随着原子序数的增加阴阳离子间距缩小,晶格

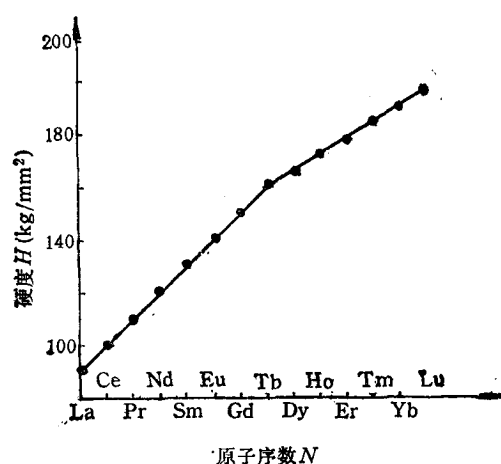


图 1 晶体硬度与原子序数的关系

能增大的结果。但是值得指出的是在硬度变化的曲线中,在 Dy 处发生转折,也就是说 $\text{Dy} \rightarrow \text{Lu}$ 晶体硬度变化的斜率小于 $\text{La} \rightarrow \text{Tb}$ 晶体硬度变化的斜率(见图 1)。这一现象是与晶体结构从单斜晶系 I 型(空间群 P_2/c)转变为单斜晶系 II 型(空间群 C_2/c)有关。

间距和晶格能的关系(10°C)

$\text{GdP}_5\text{O}_{14}$	$\text{TbP}_5\text{O}_{14}$	$\text{DyP}_5\text{O}_{14}$	$\text{HoP}_5\text{O}_{14}$	$\text{ErP}_5\text{O}_{14}$	$\text{TmP}_5\text{O}_{14}$	$\text{YbP}_5\text{O}_{14}$	$\text{LuP}_5\text{O}_{14}$
64	65	66	67	68	69	70	71
3	3	3	3	3	3	3	3
P_2/c	P_2/c	C_2/c	C_2/c	C_2/c	C_2/c	C_2/c	C_2/c
5.869	5.854	5.839	5.825	5.812	5.800	5.789	5.779
1462.323	1482.309	1502.914	1522.813	1541.816	1559.896	1576.901	1592.728
151.27	161.86	166.72	171.39	178.52	184.34	191.56	196.12

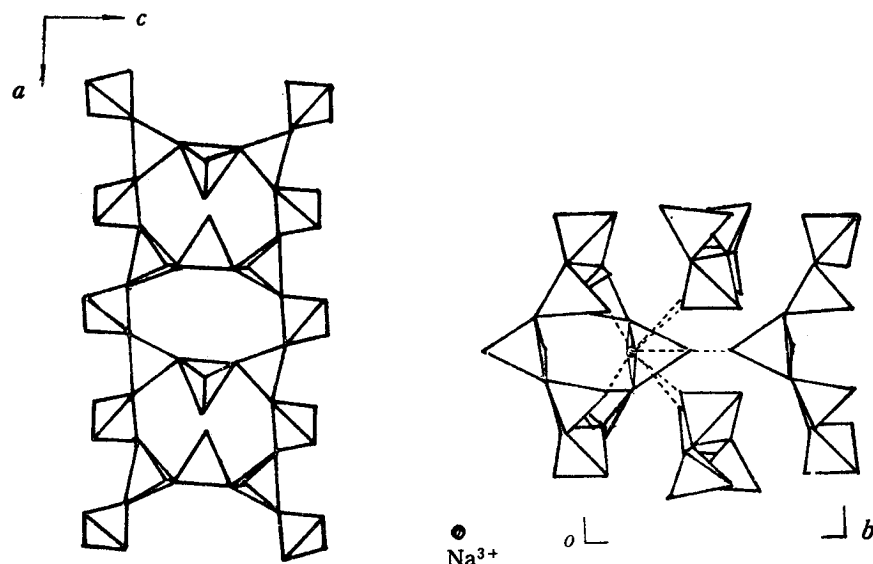
2. 晶体硬度的非等向性

一般来说,在晶体不同方向上硬度不同,特别是对于具有非等轴式晶格构造的晶体来说,这种现象表现得更为明显,以 $\text{PrP}_2\text{O}_{14}$ 和 $\text{NdP}_2\text{O}_{14}$ 与 $\text{HoP}_2\text{O}_{14}$ 和 $\text{ErP}_2\text{O}_{14}$ 晶体为例,我们研究了晶体硬度的非等向性,其结果均列于表 2 和表 3 中。

从表 2 可知,在 $\text{PrP}_2\text{O}_{14}$ 和 $\text{NdP}_2\text{O}_{14}$ 一类晶体中,其中以解理(010)面的硬度最大,而(100)和(001)面硬度最小。在 $\text{HoP}_2\text{O}_{14}$ 和 $\text{ErP}_2\text{O}_{14}$ 另一类晶体中,其中以解理(001)面硬度最大,而(100)和(010)面硬度最小。对于其它晶体的研究也得到类似的结果。也就是说,按照它们硬度的分布特征,大致可分为两类,即:空间群为 P_2/c 的 $\text{La} \rightarrow \text{Tb}$ 晶体属于一类,空间群为 C_2/c 的 $\text{Dy} \rightarrow \text{Lu}$ 晶体属于另一类。

表 2 晶体不同晶面的平均硬度 (kg/mm^2)

硬度 \ 晶体 晶面	$\text{PrP}_2\text{O}_{14}$	$\text{NdP}_2\text{O}_{14}$	$\text{HoP}_2\text{O}_{14}$	$\text{ErP}_2\text{O}_{14}$
(100)	103.15	113.79	166.54	173.91
(001)	103.97	114.13	180.51	187.62
(010)	127.25	140.60	167.13	174.04
(110)	115.27	125.25	175.21	180.07
(011)	108.41	116.34		



(a) $\text{NdP}_2\text{O}_{14}$ 晶体结构在(010)面上投影

(b) $\text{NdP}_2\text{O}_{14}$ 晶体结构沿 a 方向投影

图 2

晶体硬度的这种非等向性,必须密切联系晶体的结构。具有空间群为 P_2/c 的一类晶体结构是由 $\text{P}_{10}\text{O}_{28}$ 基元一个一个连接起来构成 $(\text{P}_5\text{O}_{14}^{3-})_{\infty}$ 链条,位于 ac 平面内,沿着

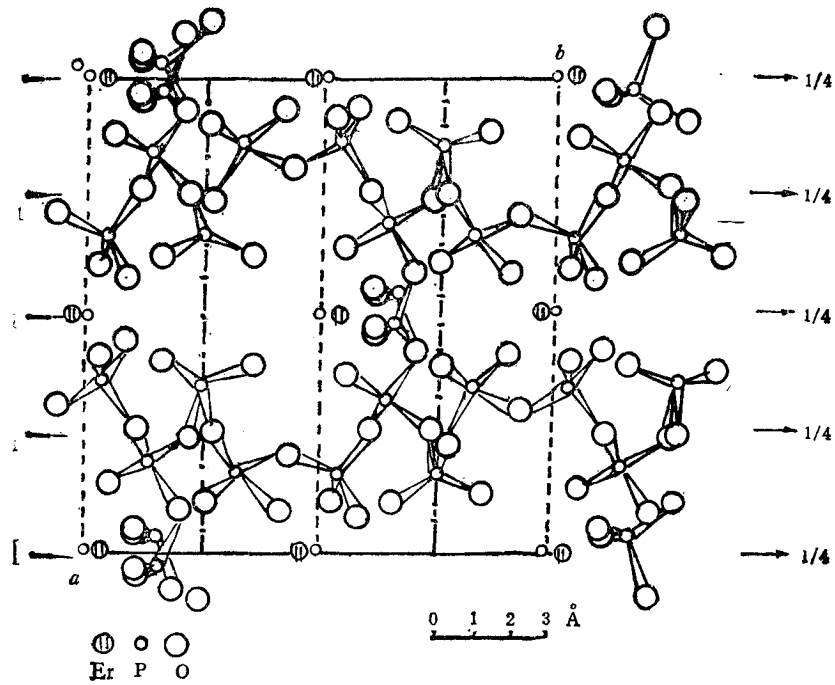
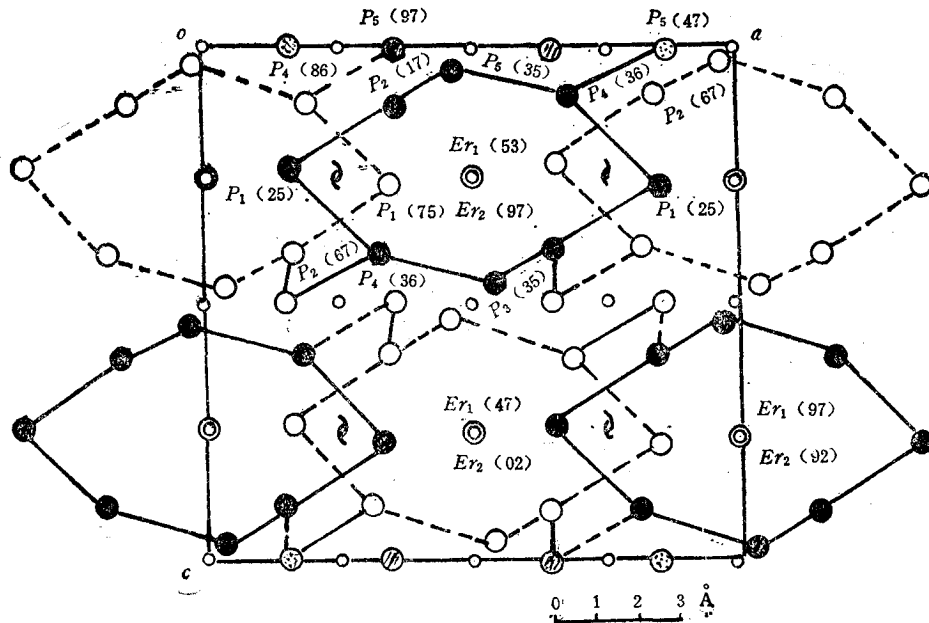
(a) $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 晶体结构在(001)面上投影(b) $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 晶体结构沿 b 方向投影

图 3

b 轴堆积起来^[4], ac 面恰与晶体完全解理(010)面对应(如图2)。而具有空间群为 C_{2h}/b 的另一类晶体基本结构单元仍然是 PO_4 四面体, 并且由它们相互连结组成环层状结构^[5]。 ab 面与晶体完全解理(001)面对应(如图3)。尽管晶体结构不同, 但是从图2和图3可

表 3 $\text{NdP}_2\text{O}_{14}$ 晶体同一晶面上的硬度分布 (kg/mm^2)

晶 面	(100)	(010)	(001)
硬 度	$H \parallel c$ 110.93	$H \parallel c$ 140.04	$H \parallel b$ 117.49
	$H \perp c$ 115.57	$H \perp c$ 140.69	$H \perp b$ 113.14

知,它们具有共性,也就是说前者的解理(010)面和后者的解理(001)面,二者面网内离子的晶格质点堆积密度最大,键的数目也最多,层内具有最强的键力,因此呈现最大的硬度。而对于垂直于解理(010)面的(100)和(001)面,以及垂直于解理(001)面的(100)和(010)面来说,不仅各面内的离子的晶格质点密度小,键的数目也少,再加上又有解理面垂直通过上述四个面,并且解理面间距又较大 ($\text{Nd} - \text{Nd} = 5.194 \text{ \AA}$, $\text{Er} - \text{Er} = 5.690 \text{ \AA}$) 解理面间键力较弱,因此上述四个面呈现最小硬度。

晶体硬度的非等向性,有时在同一晶面上也表现出来。从表 3 可知,在(010)面上纵横测得的硬度大致相近,然而在(100)和(001)面上却表现出明显的硬度差。也就是说在(100)面上垂直于 c 轴方向测得的硬度大于平行该方向的硬度。在(001)面上平行于 b 轴方向测得的硬度大于垂直该方向的硬度。这是由于在(100)面上沿着 c 轴方向和在(001)面上垂直 b 轴方向测量,恰好是沿着解理(010)面的方向,因此,沿着该方向测量硬度较小是容易理解的。

3. 温度对晶体硬度的影响

以 $\text{LaP}_2\text{O}_{14}$, $\text{NdP}_2\text{O}_{14}$, $\text{PrP}_2\text{O}_{14}$, $\text{HoP}_2\text{O}_{14}$ 四种晶体为例,我们研究了晶体硬度与温度的关系;见图 4。

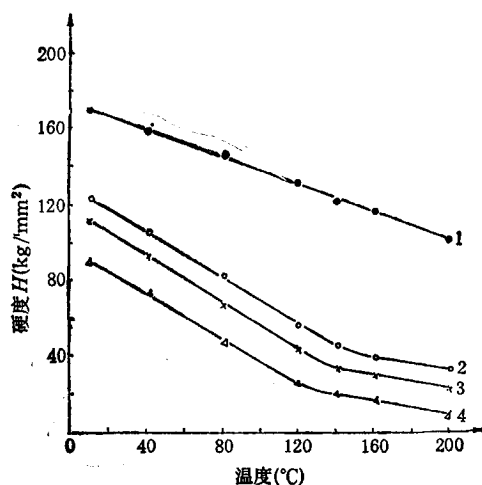


图 4 晶体硬度与温度的关系

曲线 1 为 $\text{HoP}_2\text{O}_{14}$ 晶体硬度;曲线 2 至 4 分别为 $\text{NdP}_2\text{O}_{14}$, $\text{PrP}_2\text{O}_{14}$, $\text{LaP}_2\text{O}_{14}$ 晶体硬度

从图 4 可知,四种晶体的硬度均随着温度的升高而变小。这是由于温度升高阴阳离子间距变大,从而堆积密度愈发变小的结果。但是十分有趣的是前三种晶体硬度在随着温度的变化中,不存在线性关系,而是分别在 122℃, 137℃ 和 146℃ 附近发生转折,也就是说它们在转折后的硬度变化斜率小于转折前的斜率。这一现象是由于 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$, $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 晶体在由室温单斜相(空间群为 P_2/c),通过铁弹相变温度转变为高温正交相(空间群为 P_mnc)的结果。由此可见,通过测量晶体的硬度,为研究晶体的相变提供一种可能的方法。

四、结 论

1. $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$) 晶体的硬度是随着稀土原子序数的增加而递增。这与晶格能从 $\text{La} \rightarrow \text{Lu}$ 逐渐增加有关。在硬度变化的曲线中,在 Dy 处发生转折变化,是由于晶体结构发生改变的结果。

2. 实验表明具有空间群为 P_2/c 的一类 $\text{La} \rightarrow \text{Tb}$ 晶体,以解理 (010) 面的硬度最大,而(100)和(001)面硬度最小。具有空间群为 C_2/c 的 $\text{Dy} \rightarrow \text{Lu}$ 另一类晶体,以解理 (001)面的硬度最大,而(100)和(010)面硬度最小。并且有时在同一晶面上也表现出硬度差。晶体硬度的这种非等向性是与晶体结构离子质点的几何排列形式有关。

3. 晶体硬度随着温度的升高而下降,下降的斜率却与晶体的结构有关。以 $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$, $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$, $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$ 为典型的一类晶体的下降斜率大于以 $\text{ErP}_5\text{O}_{14}$ 为典型的一类。并且前者分别在它们的相变点附近发生转折,因此,可以通过测定晶体的硬度来研究晶体的相变。

[1] 洪广言,越淑英,硅酸盐学报, 11(1983), 173.

[2] 李宝祥,李红军,洪广言,硅酸盐学报, 12(1984), 478.

[3] 李宝祥,物理学报, 36(1987), 823.

[4] K. R. Albrand, R. Attig, J. Fenner *et al.*, *Mat. Res. Bull.*, 9(1974) 129.

[5] 林永华,胡宁海,周清廉等,科学通报, 27(1982) 1126.

MICROHARDNESS MEASUREMENT OF RARE EARTH PENTAPHOSPHATE CRYSTALS

LI BAO-XIANG

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, the microhardness of $\text{LnP}_5\text{O}_{14}$ ($\text{Ln} = \text{La} \rightarrow \text{Lu}$) crystals have been measured and discussed. The anisotropy of microhardness and the influence of temperature on microhardness have also been studied. These results indicate that the microhardness of crystals depends not only on the crystal structure and lattice energy but also on temperature.