

Anorganische Flüssigkeitslaser

Beiträge zur Präparation und Handhabung der aktiven Lösungen

H. WEICHSELGARTNER und J. PERCHERMEIER

Institut für Plasmaphysik, Garching bei München

(Z. Naturforsch. 25 a, 1244—1247 [1970]; eingegangen am 10. April 1970)

Anorganische Flüssigkeitslaser basieren heute auf Phosphoroxychlorid, POCl_3 , als Lösungsmittel für verschiedene Neodymsalze. Je nach verwendeten Lewis-Säuren, beispielsweise Aluminiumchlorid, liegen die Fluoreszenzlebensdauern bei Werten um 330 μsec . Es werden neue Lösungsmittel, Neodymverbindungen und Lewis-Säuren und das Addukt $\text{Nd}_2[(\text{SnCl}_6)^2-]_3$ beschrieben.

In den letzten drei Jahren wurde mehrfach über anorganische Flüssigkeitslaser auf der Basis von Selenoxychlorid als Lösungsmittel berichtet^{1–3}. Andere Autoren^{4,5} beschreiben stimulierte Emission in Phosphoroxychlorid gelöster Neodymverbindungen. Wir haben deshalb unsere Arbeiten auch auf andere Lösungsmittel und Seltene-Erden-Verbindungen ausgedehnt.

Die Herstellung der in Tab. 1 unter Nr. 1 bis 4 aufgeführten Lösungen weicht von früher^{6,7} angegebenen Präparationstechniken ab:

Die durch entsprechende Vorbehandlung*,** völlig wasserfrei erhaltenen Komponenten werden unter Schutzgas zusammengegeben, so daß auf das Abdestillieren von Lösungsmittelanteilen verzichtet werden

kann. Die vollständige Lösung des Oxids erfolgt durch Kochen am Rückflußkühler unter vermindertem Druck. Dabei wird die thermische Zersetzung von SeOCl_2 vermieden: Eine nachträgliche Oxidation mit KClO_3 kann also entfallen. Die fertigen Lösungen werden nach dem Erkalten durch Glasfritten (1–10 μ mittlere Porenweite) abgesaugt, wobei noch in Lösung befindliches Chlor (aus der SeOCl_2 -Destillation) beseitigt wird. Bei Verwendung von SnCl_4 nehmen die Lösungen die typische Nd-Eigenfarbe an; wird SbCl_5 verwendet, so sind die Lösungen rot.

Nach dieser Methode wurden in einer speziellen Apparatur⁸ zahlreiche aktive Lösungen mit Fluoreszenzlebensdauern bis 270 μsec hergestellt.

Größere Mengen an inaktiv gewordener Laserflüssigkeit, aus Zirkulationslasern stammend, konnten regeneriert werden. Dabei wurde nach der von HELLER⁷ angegebenen Methode, die auf der Abdestillation der

¹ A. LEMPICKI u. A. HELLER, Appl. Phys. Lett. 9, 108 [1966].

² A. HELLER, Appl. Phys. Lett. 9, 100 [1966].

³ A. HELLER, J. Amer. Chem. Soc. 89, 167 [1967].

⁴ N. BLUMENTHAL, C. ELLIS u. D. GRAFSTEIN, J. Chem. Phys. 48, 5726 [1968].

⁵ E. SCHIMITSCHEK, J. Appl. Phys. 39, 6120 [1968].

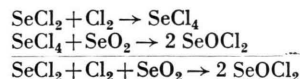
⁶ A. HELLER, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3711 [1968].

⁷ C. BRECHER u. K. W. FREUD, J. Chem. Phys. 73, 1785 [1967].

* Siehe unter verwendete Chemikalien: 1 und 7.

** Verwendete Chemikalien, soweit nicht im Handel erhältlich: 1. *Phosphorthiochlorid*. Darstellung erfolgt nach KNOTZ¹⁵ aus PCl_3 und Schwefel mit AlCl_3 als Katalysator. Das Rohprodukt wird über eine Kolonne destilliert (Kp. 125 °C). Ausbeute 85% der Theorie. — 2. *Vanadinoxytrichlorid*. $\text{V}_2\text{O}_5 + 3 \text{SOCl}_2 \rightarrow 2 \text{VOCl}_3 + 3 \text{SO}_2$ unter Schutzgas am Rückflußkühler kochen. Ausbeute 88% der Theorie. FP = 79,5 °C; KP = 127 °C. — 3. *Neodymoxid und Ytterbiumoxid*. Nd_2O_3 bzw. Yb_2O_3 in 99,999-proz. Reinheit wird zur Beseitigung von Wasserspuren und Karbonaten 24 Std. bei 1100 °C geglüht. — 4. *Neodymchlorid*. Feingepulvertes, vorgetrocknetes Hydrat ($\text{NdCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) wird im sauerstofffreien N_2/HCl -Strom in der Weise entwässert, daß es bei einer Temperatur unterhalb seines Schmelz- bzw. Übergangspunktes gehalten wird, bis kein weiteres Wasser mehr abgegeben wird. Dann wird die Temperatur weiter gesteigert bis unterhalb des Schmelzpunktes des wasserärmeren Hydrates usw.^{21,22}. — 5. *Neodymtrifluoracetat* $\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$. Es wird durch vorsichtige Umsetzung von

Nd_2O_3 mit Trifluoressigsäure und anschließendem Wasserentzug erhalten (ca. 100 Std. bei 60 °C/0,01–0,1 Torr). — 6. $\text{Nd}_2(\text{SnCl}_6)_3$. Nd_2O_3 wird in überschüssiger HCl gelöst und eine äquimolare Menge an SnCl_4 zugegeben. Die Umsetzung erfolgt unter starker Erwärmung. Nach weitgehendem Eindampfen der Lösung wird in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aufgenommen und filtriert. Aus dem Filtrat wird das Addukt mit CHCl_3 ausgefällt. Nach sorgfältiger Trocknung i. V. bei 200 °C kann die Substanz in $\text{POCl}_3/\text{AlCl}_3$ gelöst werden. Die Reinsubstanz ist fast farblos. Die Lösungen weisen die typische Nd-Eigenfarbe auf. — 7. *Selenoxychlorid*. Die Darstellung des Rohproduktes erfolgt aus SeO_2 und HCl (gasf.) mit anschließender Beseitigung von Wasser mit konz. H_2SO_4 , worauf das rohe SeOCl_2 abdestilliert wird. Die Reinigung erfolgt durch zweimalige Vakuumdestillation, erstmals bei etwa 90–100 °C (1 Torr), wobei HCl und HCl -Addukte entfernt werden; das zweite Mal bei 40 °C (0,1 Torr) in einer 1 m-Kolonne (Rücklaufverhältnis 5 : 1) mit He/Cl_2 -Spülung der Siedekapillare (zur Erhöhung der Ausbeute):



Das reine SeOCl_2 weist eine hellgrün-strohgelbe Farbe auf und wird im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt. FP 11 °C, KP 179 °C (Z.). Die Flüssigkeit raucht an feuchter Luft und wirkt stark ätzend bzw. korrodierend.

⁸ H. WEICHSELGARTNER, Z. Naturforsch. 24 a, 1665 [1969].



wasserhaltigen Lösungsmittelanteile beruht, gearbeitet. Eine durch Feuchtigkeit und Hahnfett verunreinigte Lösung konnte so von $\tau=0$ bis $\tau=300 \mu\text{sec}$ Fluoreszenzlebensdauer regeneriert werden.

Da die auf SeOCl_2 basierenden Laserflüssigkeiten für zirkulierende Laser zu viskos sind⁹ und das SeOCl_2 die Klebestellen der Küvettenfenster angreift, gingen wir in letzter Zeit auf Phosphoroxychlorid, POCl_3 , als Lösungsmittel über.

In Phosphoroxychlorid löst sich Neodymoxid wesentlich schlechter als in Selenoxychlorid, auch wenn man größere Mengen an SnCl_4 als „Lewis-Säure“ einsetzt⁷.

An dieser Stelle sei eine Bemerkung zur Nomenklatur gestattet: Manche Autoren bezeichnen die Verbindungen SnCl_4 und SbCl_5 als „aprotische Säuren“, oder sie sprechen beispielsweise von „starken aprotischen Säuren“ der Art $(\text{SeOCl})^+$ und $(\text{SbCl}_6)^{-}$, vgl. ⁹⁻¹¹. Wir halten die Bezeichnung „Donator-Acceptor-Adduct“ nach LINDQVIST¹² für korrekter, ohne deshalb die von HELLER und LEMPICKI postulierten Solvatationschalen¹¹ anzuzweifeln. Andere Autoren¹³ entziehen den aktiven Lösungen die Lewis-Säure SnCl_4 und sprechen der Fluoreszenzlebensdauer nur eine Temperaturabhängigkeit und keine Lewis-Säure-Konzentrationsabhängigkeit zu.

Die Existenz solcher molekularer Oxo-Adducte wurde durch NQR (Kern-Quadrupol-Resonance)-Messungen einwandfrei nachgewiesen¹⁴.

Neodymtrifluoracetat löst sich besser als das Oxid, und als Lewis-Säure fanden wir Aluminiumchlorid als gut geeignet. Die Lösungen von Neodymtrifluoracetat in Phosphoroxychlorid und Aluminiumchlorid erfolgt wiederum unter mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler. Ungelöst verbleibende Anteile werden abfiltriert. Die klaren Lösungen mit der typischen Nd-Eigenfarbe weisen hohe Fluoreszenzlebensdauern von $\tau=310$ bis $325 \mu\text{sec}$ auf. Bei Verwendung von nicht ganz eisenfreiem AlCl_3 (ca. 0,05% Fe) liegen die Schwellwerte stimulierter Emission infolge von Absorptionen unerwünscht hoch. Da selbst das vom Handel als wasserfrei bezeichnete und in Ampullen eingeschmolzene AlCl_3 die Fluoreszenzlebensdauer auf etwa $200 \mu\text{sec}$ drückt, kann auf sorgfältige Sublimation des Chlorids über Al-Spänen im N_2/HCl -Strom nicht verzichtet werden.

Nach längerem Stehen (ab etwa 30 Stunden) beginnt aus konzentrierten Lösungen ein heller, schleimiger Niederschlag auszufallen, der aus dem Solvat $\text{AlCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ besteht. Wie aus Tab. 1 weiter ersichtlich, gingen wir vom POCl_3 zur entsprechenden Thioverbindung, PSCl_3 , über (Darstellung nach¹⁵) und erprobten zuletzt VOCl_3 , eine ziemlich stark gelb gefärbte Flüssigkeit, die in ihren unangenehmen Eigenschaften stark an SeOCl_2 erinnert.

Interessant erscheint uns die Tatsache, daß NdCl_3 und SnCl_4 in stark salzsaurer, wäßriger Lösung ein

Nr.	S. E.-Verbindung	Donator ¹² (Lösungsmittel)	Acceptor ¹²	Konzentr. des S. E.-V [M]	Floureszenz lebensdauer ^a [μsec]	stimulierte Emission
1	Nd_2O_3	SeOCl_2	SnCl_4	0,1–0,5	max. 225–230	ja ^b
2	Nd_2O_3	SeOCl_2	SbCl_5	0,1–0,5	max. 270–300	ja ^c
3	NdCl_3	SeOCl_2	SnCl_4	0,3	220	ja
4	Yb_2O_3	SeOCl_2	SnCl_4	0,3	250	nicht erprobt
5	Nd_2O_3	POCl_3	SnCl_4	sehr gering	70	—
6	$\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$	POCl_3	AlCl_3	0,2	330	ja
7	$\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$	POCl_3	ZrCl_4	0,2	400	ja ^d
8	NdCl_3	VOCl_3	SnCl_4	0,1	70	—
9	$\text{Nd}(\text{CF}_3\text{COO})_3$	PSCl_3	AlCl_3	0,2	100	nicht erprobt
10	$\text{Nd}_2[(\text{SnCl}_6)^{2-}]_3$	POCl_3	AlCl_3	0,2	200–230	nicht erprobt
11	$\text{Nd}_2[(\text{SnCl}_6)^{2-}]_3$	POCl_3	SnCl_4	0,3	320–370	—
12	$\text{Nd}_2[(\text{SnCl}_6)^{2-}]_3$	SeOCl_2	SnCl_4	0,3	260	ja
13	$\text{Nd}_2[(\text{SnCl}_6)^{2-}]_3$	POCl_3	SbCl_3	0,3	100	—
14	NdCl_3	SOCl_2	AlCl_3	0,1	—	—

^a R. LANG, Laborbericht IPP, August 1968.

^b Abhängig von SE-Konzentration und Akzeptor-Konzentration sowie von der Temperatur¹³.

^c Niedrigster gemessener Schwellwert 60 J (begrenzt durch elektr. Anordnung); maximale Leistung in passivem Q-Switch 180 MW; in aktivem Q-Switch 55 MW (freundl. Mitteilung von R. LANG, IPP; Veröffentlichung weiterer phys. Daten in Vorbereitung).

^d E. SCHIMITSCHEK, Privatmitteilung.

Tab. 1. Zusammenstellung der von uns bisher produzierten Laserflüssigkeiten.

⁹ A. HELLER, J. Mol. Spectr. **28**, 101 [1968].

¹⁰ H. SAMELSON, A. LEMPICKI u. V. BROPHY, J. Quantum Electron **4**, 849 [1968].

¹¹ A. HELLER, Laser Action in Liquids, Physics Today, Nov. 1967.

¹² J. LINDQVIST, Inorg. Adduct of Oxo-Comp., Springer-Verlag, Berlin 1963.

¹³ D. KATO u. K. SHIMODA, J. Appl. Phys. Japan **7**, 548 [1968].

¹⁴ M. P. ROGERS u. J. A. RYAN, J. Phys. Chem. **72**, 1340 [1968].

¹⁵ F. KNOTZ, Österr. Chem. Zeitung **50**, 128 [1949].

Adduct der Zusammensetzung $\text{Nd}_2[(\text{SnCl}_6)^{2-}]_3 \cdot aq$ bilden, das in Form eines weißen amorphen Pulvers isoliert werden kann¹⁶ und sich in Gegenwart von AlCl_3 einwandfrei in POCl_3 löst (Tab. 1, Nr. 10, vgl. auch⁹).

Verwendet man SnCl_4 an Stelle von AlCl_3 als Lewis-Säure, so läßt sich die Konzentration an Nd^{3+} [in Form von $\text{Nd}_2(\text{SnCl}_6)_3$] erhöhen. Tab. 1, Nr. 11.

Die resultierenden Lösungen sind brillant-neodymfarben und weisen Floreszenzlebensdauern bis etwa 400 μsec auf. Nach längerem Stehen fällt auch aus diesen Lösungen ein anfangs weißer, dann schleimiger Niederschlag aus, der aus dem Disolvat $2 \text{SnCl}_4 \cdot \text{POCl}_3$ besteht¹⁷. Beim Erwärmen auf ca. 50 °C geht der Niederschlag in Lösung. Führt man diesen Vorgang mehrmals durch, so kann man die Ausfällung auch kristallin erhalten. Die Kristalle lassen sich durch Dekantieren der klaren Lösung abtrennen. Offenbar reicht aber die an Glasoberflächen adsorbierte Wasserschicht¹⁸ aus, die erneute Ausfällung von Kristallen zu induzieren, denn es gelang bisher noch nicht, eine derartige Lösung bei Zimmertemperatur dadurch stabil zu machen, daß die Niederschläge fraktioniert abgetrennt werden.

Um die Lösung von $\text{Nd}_2(\text{SnCl}_6)_3$ in $\text{POCl}_3/\text{SnCl}_4$ im aktiven Test auf ihre Eigenschaften als Laserflüssigkeit zu untersuchen, haben wir daher eine Laser-Anordnung mit Durchflußküvette und Kreiselpumpe ständig auf etwa 42–45 °C geheizt und mit der bei dieser Temperatur stabilen Lösung beschickt. Die Floreszenzlebensdauer nimmt zwar mit steigender Temperatur ab, vgl. Abb. 1¹⁹, aber doch nicht in dem Maße, daß stimulierte Emission nicht mehr erhalten wird.

Offenbar werden aber die Solvationsschalen bei höherer Temperatur gestört, denn bisher ist es noch nicht gelungen, diese Lösung zur Emission von Laserimpulsen anzuregen. An der Verbesserung des Systems wird gearbeitet: Da SbCl_5 mit POCl_3 keine festen Solvate bildet, zeigt sich vielleicht hier eine Möglichkeit,

zu „stabilen Lösungen“ auf der Basis eines $\text{NdCl}_3/\text{SbCl}_5$ -Adductes zu gelangen.

Ein wichtiges Kapitel ist die weitere Handhabung, Aufbewahrung und Überführung der laseraktiven Flüssigkeiten in die entsprechenden Laserküvetten – wenn

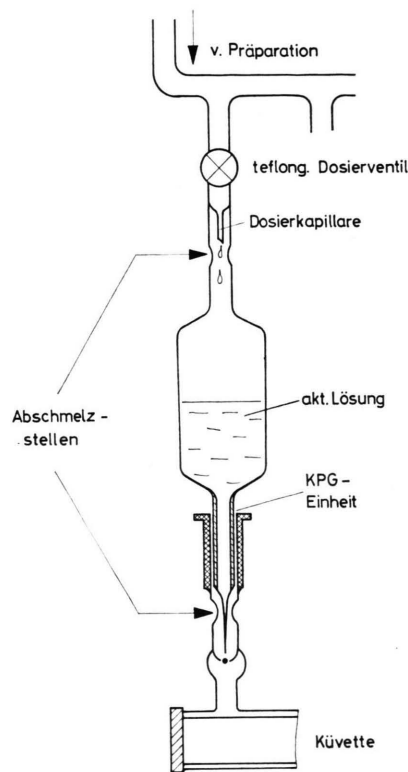


Abb. 2. Abfülleinheit mit KPG-Dichtung.

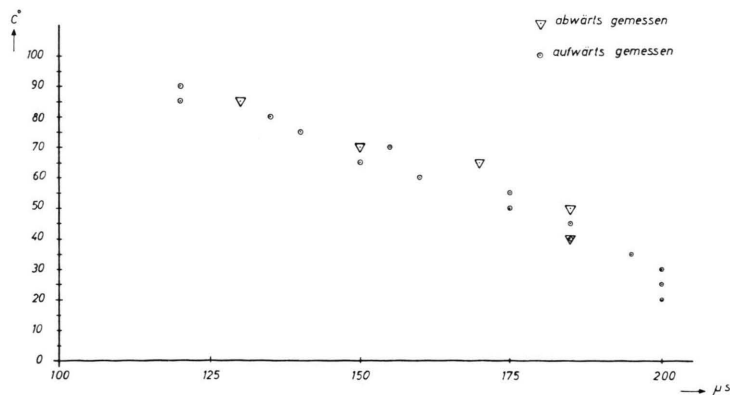


Abb. 1. Floreszenzlebensdauer als Funktion der Temperatur.

¹⁶ Siehe unter verwendete Chemikalien Nr. 6 **.

¹⁷ V. GUTMANN, Z. Anorg. Allg. Chem. **269**, 279 [1952].

¹⁸ Nach A. HELLER genügt 10^{-4} -molare H_2O -Konzentration, um eine $\text{Nd}^{3+}/\text{SeOCl}_2$ -Lösung zu inaktivieren. Das entspricht einer monomolekularen Belegung einer 0,5-Liter-Apparatur.

¹⁹ Wir danken Herrn Dr. FILL für die freundliche Überlassung der Meßdaten.

²⁰ Wir danken Herrn F. ZITZMANN für seine stets prompte Hilfe bei allen glastechnischen Problemen.

man von der portionsweisen Präparation für stationären Betrieb absieht (vgl. ⁸). Einschmelzen eines Volumens in eine Ampulle erlaubt auch nur einmalige Entnahme, denn die benetzten Glaswände lassen sich insbesondere bei Verwendung von $\text{SeOCl}_2/\text{SnCl}_4$ nicht mehr einwandfrei verschmelzen. Wir haben bisher einige Abfüllvorrichtungen ²⁰ erprobt:

a) Das Vorratsgefäß steht unter Schutzgas-Überdruck und ist über einen Flüssigkeitsheber mit Dosierventil (Teflonkonus) mit der Küvette verbunden. Die Küvette kann über einen Kegelschliff abgetrennt werden. Die Hauptschwierigkeiten bereitet die Reinigung und Trocknung des Anschlußteils vor jeder Dosierung.

b) Die Dosierung erfolgt über eine magnetisch bewegte Kapillare, die mittels Kugelschliffsitz gedichtet wird.

c) (Abb. 2). Die fertige Lösung wird über ein teflongedichtetes Dosierventil in eine Ampulle überführt,

die dann durch Abziehen von der Präparationseinheit getrennt wird. Die Ampulle läuft nach unten in ein zur Spitze ausgezogenes KPG-Rohr aus, das durch die an der Küvette angebrachte KPG-Hülse so justiert wird, daß der Ampulleninhalt nach Abbrechen der Spitze in die Küvette läuft, ohne die Rohrwandung zu benetzen. Anschließend kann die Küvette abgeschmolzen werden.

Die Abschmelzstellen sind in der Abbildung mit Pfeilen gekennzeichnet.

Mit dem zuletzt beschriebenen Abfüllsystem haben wir bereits einige positive Erfahrungen sammeln können, an Detailverbesserungen wird gearbeitet.

Die Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Institut für Plasmaphysik GmbH, Garching, und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

²¹ A. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chem., Bd. I, p. 722.

²² A. BRAUER, Handb. d. präp. anorg. Chem., Bd. I, p. 412.

Herstellung und Eigenschaften eines neuen (ZnCd)S:Mn-Präzipitat-Leuchtstoffes

N. PRESLAWSKI

Chemische Fakultät der Universität Sofia, Bulgarien

(Z. Naturforsch. **25 a**, 1247—1250 [1970]; eingegangen am 21. Februar 1970)

Optimal conditions for the preparation of precipitate phosphors were determined by measurements of the spectral emission distribution under UV excitation (365 nm). The emission of the Mn peak goes with increasing Cd concentration through a maximum, independent of the method the Cd was incorporated. The increasing gain, stimulated by the addition of Cd, is discussed using known energy models.

In letzter Zeit wurde die sogenannte kalte Aktivierung von Zinksulfiden, deren Möglichkeit bereits durch TOMASCHEK und KRÖGER ^{1,2} vor mehreren Jahrzehnten nachgewiesen wurde, von einer Reihe von Autoren ³⁻⁵ realisiert. Die systematische Untersuchung optimaler Herstellungsbedingungen für ZnS-Präzipitat-Leuchtstoffe ⁶ förderte dabei auch die Entwicklung von (ZnCd)S-Mischphosphoren ⁷. In ihren Lumineszenzeigenschaften sind die Präzipitat-Leuchtstoffe den bei hohen Temperaturen hergestellten sehr ähnlich. Besonders umfangreiche Untersu-

chungen liegen über die mit Mangan bei hohen, sowie auch bei niedrigen Temperaturen aktivierten Präparate vor ⁸⁻¹¹.

Experimentelles

Die ersten Untersuchungen zeigten, daß die Herstellungsbedingungen einen starken Einfluß auf die Lumineszenzeigenschaften (Emissionsverteilung und Ausbeute) der (ZnCd)S:Mn-Leuchtstoffe haben. Bekanntlich werden die Präzipitat-Leuchtstoffe aus wäßrigen Lösungen der entsprechenden Salze durch Fällung mit

Sonderdruckanforderungen an N. PRESLAWSKI, Chemische Fakultät der Universität Sofia, Sofia, Bulgarien.

¹ N. RIEHL, Phys.-techn. Anwendung der Lumineszenz, Springer-Verlag, Berlin 1941.

² F. A. KRÖGER, Physica **7**, 99 [1940].

³ K. D. KYNEV, Optika i Spektroskopiya **3**, 652, 655 [1957].

⁴ H. ORTMAN, R. PIWONKA u. G. VOIGT, Acta Physica Polonica **1964**, 755.

⁵ E. A. SCHWAGER u. A. FISCHER, Z. Physik **149**, 347 [1957].

⁶ K. D. KYNEV, Proceedings of the International Conference on Luminescence, Verlag der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest 1966, S. 1229.

⁷ K. D. KYNEV u. R. DAFINOWA, Z. Phys. Chem. **233**, 145 [1966].

⁸ H. GOBRECHT u. H. E. GUMLICH, Z. Phys. **158**, 226 [1960].

⁹ H. J. TREPTOW, Zur Physik und Chemie der Kristallphosphore, Bd. 2, Akademie-Verlag, Berlin 1962, S. 118, 121.

¹⁰ N. PRESLAWSKI, Jahrbuch der Universität Sofia 1962/63, S. 57.

¹¹ K. D. KYNEV u. N. PRESLAWSKI, Patentanmeldung INRA Nr. 2943/63, Bulgarien.