

$\text{LiErP}_4\text{O}_{12}$ 的 晶 体 结 构

刘 建 成 李 德 宇

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1982年6月29日收到

提 要

对于盐熔法合成的 $\text{LiErP}_4\text{O}_{12}$ 单晶进行了X射线衍射分析. 该晶体属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, $z = 4$, 晶胞参数为: $a = 16.229 \text{ \AA}$, $b = 7.009 \text{ \AA}$, $c = 9.524 \text{ \AA}$, $\beta = 125.92^\circ$. 包括把二次消光作为晶体结构参数的全矩阵最小二乘法修正给出1282个独立反射的 $R = 0.058$. 基本的结构单位为 $(\text{PO}_3)_n$ 的螺旋带, 它们由共角的四面体构成. 十二面体 ErO_6 不共有任何O原子, 从这意义来说是相互分立的.

一、引 言

随着对光纤损耗机理认识的深化和工艺的不断改进, 光纤的最佳工作波长向长波转移, 同时也带动长波微型固体激光器晶体的探索工作. 本文为一系列这类晶体结构测定工作中的一项. 为了提高结构测定精度, 我们扩大了衍射强度收集范围. 另外, 结构修正不仅限于坐标和各向异性温度因子修正, 还进行了吸收和次级消光修正.

二、步骤和结果

$\text{LiErP}_4\text{O}_{12}$ 晶体是采用熔盐法生长. 原料为试剂级 Li_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 Er_2O_3 , 过量的 Li_2CO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 作为助溶剂. 在一次典型试验中, Li_2O , P_2O_5 和 Er_2O_3 比例为 13:15:1. 原料混合后放在一个 50ml 的 Pt 坩埚中, 烧至 780°C , 快速降到 750°C 并保温两天, 然后以 0.5°C/h 降至 680°C , 最后关掉电源.

以淡红透明晶体碎片 ($r \approx 0.25\text{mm}$), 用 PW-1100 四圆衍射仪, Mo 靶 K_α 辐射 ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$), 按面心单斜晶胞: $a_1 = 14.861 \text{ \AA}$, $b_1 = 9.514 \text{ \AA}$, $c_1 = 7.007 \text{ \AA}$, $\beta = 118.20^\circ$, 收集强度数据, $2\theta = 60^\circ$. 本工作取单斜晶胞: $a_{11} = 16.229 \text{ \AA}$, $b_{11} = 7.009 \text{ \AA}$, $c_{11} = 9.524 \text{ \AA}$, $\beta = 125.92^\circ$, 空间群为 $C2/c$ 进行计算.

用重原子法来解结构. Er 原子位置由三维 Patterson 图得到, Patterson 图在 $(0, 0.4, 1/2)$ 显示一个强峰, 表示 Er 的位置为 $4c(0, 0.2, 1/4)$, 并用这位置计算三维电子密度, 三维电子密度图显示全部非 Li 原子位置. Li 的位置选在 $4c(0, 0, 0)$. 然后用全矩阵最小二乘法修正各向同性次级消光 GG、比例因子 K、原子坐标和各向异性温度因子. 吸收校正以 0.618 法优选 μR 进行的, μ 为线性吸收系数, 其中的 R 为实际半径, 这里采用球

形近似, 并得 $\mu R = 2.5$. 最后, 修正参数 $N = 79$, 消光系数 $GG = 1.475$, 比例因子 $K = 0.9963$ 和 $\mu R = 2.5$ 时, 得出终值 $R = 0.058$. 包括把次级消光作为晶体结构参数修正是缓慢而又平坦地收敛^[1]. 表 1 和表 2 列出最后原子参数, 表 3 列出键长和键角.

$\text{LiErP}_4\text{O}_{12}$ 与 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ (缩写为 LEP 与 LNP) 具有相同构型, 基本的结构单位为 $(\text{PO}_3)_n$ 的螺旋带, 它们由共角的四面体构成. 十二面体 ErO_8 不共有 O 原子, 而是通过 Li 离子形成 $\text{Er}-\text{O}-\text{Li}-\text{O}-\text{Er}$ 链. 图 1 表示它的 $a-c$ 平面投影.

比较 LEP 和 LNP 的晶胞常数和 $\text{TR}-\text{O}$ 键大小, 不难看出, 这种递减与“镧系收缩”相吻合. LEP 较之 LNP 的 a, b, c 和 β 分别递减 $0.29 \text{ \AA}$, $0.064 \text{ \AA}$, $0.251 \text{ \AA}$ 和 0.47° . 晶胞体积递减 $42.046 \text{ \AA}^3$. 再看, LEP 中的 $\text{Er}-\text{O}$ 平均键长为 $2.37 \text{ \AA}$, $\text{Li}-\text{O}$ 平均键长为 $1.96 \text{ \AA}$; LNP 中的 $\text{Nd}-\text{O}$ 平均键长为 $2.47 \text{ \AA}$, $\text{Li}-\text{O}$ 平均键长为 $2.04 \text{ \AA}$. 有趣的是, 随着 $\text{TR}-\text{O}$ 收缩, $\text{Li}-\text{O}$ 键也随着收缩. P 的四面体基本不变. 在 LEP 中最短的 $\text{Er}-\text{Er}$ 距离为 $5.551 \text{ \AA}$, 而在 LNP 中最短的 $\text{Nd}-\text{Nd}$ 距离为 $5.646 \text{ \AA}$.

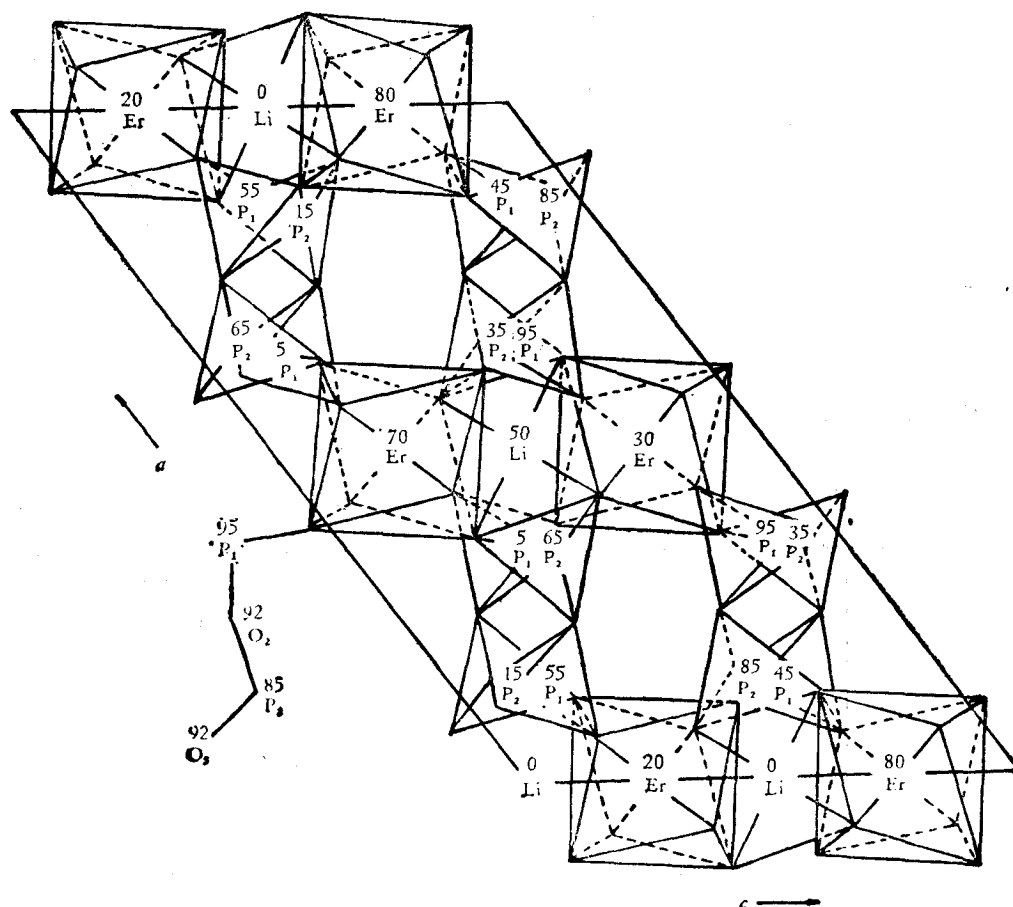


图 1 $\text{LiErP}_4\text{O}_{12}$ 晶体结构 $a-c$ 平面投影

表 1
空间群为 $C2/c$, 晶胞参数为 $a = 16.229 \text{ \AA}$, $b = 7.009 \text{ \AA}$, $c = 9.524 \text{ \AA}$, $\beta = 125.92^\circ$
温度因子形式 $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + \beta_{12}hk + \beta_{13}hl + \beta_{23}kl)]$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Er	0	0.2035(2)	1/4	0.00077(4)	0.0028(1)	0.0016(1)	0	0.0014(1)	0
Li	0	0	0	0.005	0.0018	0.0015	0	0.0010	0
P(1)	0.1372(4)	0.4491(8)	0.1154(7)	0.0009(1)	0.0035(5)	0.0021(4)	-0.0002(4)	0.0015(4)	0.0002(7)
P(2)	0.3537(4)	0.3510(8)	0.3048(7)	0.0009(1)	0.0031(5)	0.0022(4)	0.0001(4)	0.0015(4)	-0.0001(7)
O(1)	0.064(1)	0.501(2)	0.425(2)	0.0010(4)	0.005(1)	0.002(1)	-0.002(1)	0.001(1)	-0.000(2)
O(2)	0.245(1)	0.422(3)	0.147(2)	0.0011(4)	0.007(2)	0.004(1)	0.000(1)	0.003(1)	0.000(2)
O(3)	0.112(1)	0.284(3)	0.183(3)	0.0019(5)	0.006(2)	0.007(1)	-0.000(1)	0.005(1)	0.000(3)
O(4)	0.343(1)	0.130(2)	0.265(2)	0.0024(5)	0.002(1)	0.004(1)	0.000(1)	0.004(1)	-0.003(2)
O(5)	0.430(1)	0.417(3)	0.275(2)	0.0011(4)	0.005(2)	0.004(1)	-0.001(1)	0.002(1)	0.000(2)
O(6)	0.372(1)	0.384(3)	0.475(2)	0.0010(4)	0.007(2)	0.002(1)	-0.002(1)	0.001(1)	0.003(2)

注: 为了便于与 Hong 对同类晶体 $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ 结构数据进行比较^[1,3], 作

$$\begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & \bar{2} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \text{ 及 } \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{2} & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \text{ 变换.}$$

变换后的原子坐标列于表 2.

表 2
晶胞参数为 $a = 16.233 \text{ \AA}$, $b = 7.009 \text{ \AA}$, $c = 9.524 \text{ \AA}$, $\beta = 125.94^\circ$

	X	Y	Z
Er	0	0.2035(2)	1/4
Li	0	0	0
P(1)	0.3628(4)	0.0509(8)	0.3410(7)
P(2)	0.1463(4)	0.1490(8)	0.0974(7)
O(1)	0.436(1)	0.001(2)	0.298(2)
O(2)	0.255(1)	0.078(3)	0.158(2)
O(3)	0.388(1)	0.216(3)	0.458(3)
O(4)	0.157(1)	0.370(2)	0.079(2)
O(5)	0.430(1)	0.417(3)	0.084(2)
O(6)	0.128(1)	0.116(3)	0.230(2)

表 3

键 长 (Å)		键 角 (°)	
Er 的十二面体			
Er—O(1)	2×2.49		
Er—O(3)	2×2.31		
Er—O(5)	2×2.39		
Er—O(6)	2×2.28		
Li 的矩形			
Li—O(5)	2×1.84	O(5)—Li—O(6)	98.5
Li—O(6)	2×2.08	O(5)—Li—O(5)	179.6
P(1)的四面体			
P(1)—O(1)	1.52	O(1)—P(1)—O(2)	104.6
P(1)—O(2)	1.58	O(1)—P(1)—O(3)	118.4
P(1)—O(3)	1.49	O(1)—P(1)—O(4)	111.0
P(1)—O(4)	1.61	O(2)—P(1)—O(3)	111.2
		O(2)—P(1)—O(4)	102.2
		O(3)—P(1)—O(4)	107.2
P(2) 的四面体			
P(2)—O(2)	1.58	O(2)—P(2)—O(4)	100.2
P(2)—O(4)	1.58	O(2)—P(2)—O(5)	107.3
P(2)—O(5)	1.47	O(2)—P(2)—O(6)	113.1
P(2)—O(6)	1.48	O(4)—P(2)—O(5)	104.2
		O(4)—P(2)—O(6)	109.6
		O(5)—P(2)—O(6)	119.4
正离子间的距离和四面体间的角度			
P(1)—P(2)	2.915	P(2)—O(2)—P(1)	134.3
Er—Er	2×6.552	P(1)—O(4)—P(2)	130.5
Er—Er	2×6.321		
Er—Er	2×5.551		
Er—Li	2×2.776		

王锦昌提供 $\text{LiErP}_2\text{O}_{12}$ 单晶。伍伯牧收集衍射强度数据。谭浩然对本文提供了宝贵意见。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 高余铭,李德宇,物理学报, **31** (1982), 460.
- [2] H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **10** (1975), 635.
- [3] 刘建成,物理学报, **31** (1982), 537.

CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{LiErP}_4\text{O}_{12}$

Liu Jian-cheng Li De-yu

(*Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A single-crystal X-ray diffraction analysis has been performed on $\text{LiErP}_4\text{O}_{12}$. Synthesized by the flux method. The crystal belongs to monoclinic system with space group $C2/c$, $z=4$, and cell parameters $a=16.229 \text{ \AA}$, $b=7.009 \text{ \AA}$, $c=9.524 \text{ \AA}$ and $\beta=125.92^\circ$. A full-matrix least square refinement with secondary extinction as a structure parameter gave $R=0.058$ for 1282 independent reflections. The basic structural units are helical ribbons, $(\text{PO}_3)_n$, formed by corner-sharing tetrahedra of PO_4 . The ErO_8 dodecahedra are isolated from each other in the sense that they do not share any O atoms.