

# PrP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 的晶体结构与铁弹畴\*

刘书珍 洪广言 胡宁海

中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022

1990年3月2日收到

本文用X射线衍射方法研究了 PrP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 的晶体结构和铁弹相变. 晶体空间群为  $P2_1/c$ , 晶胞参数  $a = 8.777(1)\text{Å}$ ,  $b = 9.029(2)\text{Å}$ ,  $c = 13.068(2)\text{Å}$ ,  $\beta = 90.35^\circ(1)$ ,  $z = 4$ , 最终  $R$  值为 0.046. 在  $130 \pm 5^\circ\text{C}$  转变成正交晶系, 空间群为  $Pnca$ ,  $a = 8.813(7)\text{Å}$ ,  $b = 9.075(2)\text{Å}$ ,  $c = 13.119(10)\text{Å}$ . 高温相变使晶体产生了铁弹性孪晶. 室温下晶体属  $mmmF2/m$  类铁弹体.

PACC: 6110; 6116; 7560C

## 一、引 言

PrP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 作为激光晶体, 在可见区实现了激光运转, 波长为  $637\mu\text{m}$  和  $717\mu\text{m}$ , 同时发现波导激励, 可望形成波导管<sup>[1]</sup>. 因此它的光学特性颇受重视. LnP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> (Ln-稀土) 晶体有三种结构<sup>[2]</sup>, La-Tb 属单斜晶系 I, 空间群为  $P2_1/c$ ; Dy-Lu 属单斜晶系 II, 空间群为  $C2/c$ ; Dy-Er 又可形成正交晶系 III, 空间群为  $Pnca$ . 单斜晶系 I 晶体在生长过程中首先形成正交对称, 随温度下降变为单斜晶系 I, 这种相变使它们具有铁弹性. 用光学显微镜观察铁弹相变已有报道<sup>[3]</sup>, 用X射线衍射方法测定晶体结构和相变温度未见报道.

## 二、实 验

PrP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 晶体用蒸发溶液法生长<sup>[4]</sup>. 单晶结构测定用 R3M/E 型四圆衍射仪, MoK<sub>α</sub> 辐射,  $\omega$  扫描方式, 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描宽度为  $1.2^\circ$ ,  $2\theta$  为  $3-78^\circ$ . 晶体相变温度用多晶法测定, Rigaku, D/max-II B 型  $\theta-\theta$  测角仪, CuK<sub>α</sub> 辐射,  $2\theta$  为  $10-35^\circ$ , 全部实验过程用计算机程序控制. 孪晶干涉花样用针孔照相方法获得, 光栏孔径  $\phi$  为  $2\text{mm}$ , 光源用白色 X 射线.

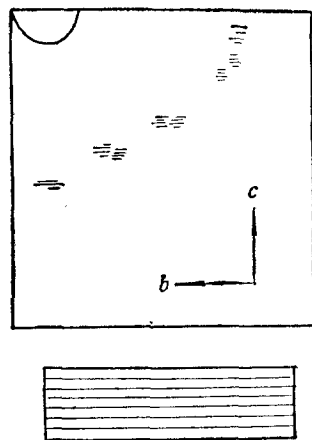
## 三、结果与讨论

### 1. 晶体形态

用蒸发溶液法生长 PrP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 晶体, 可得约  $1\text{cm}^3$  大块透明完整晶体,  $b$  轴方向形成双

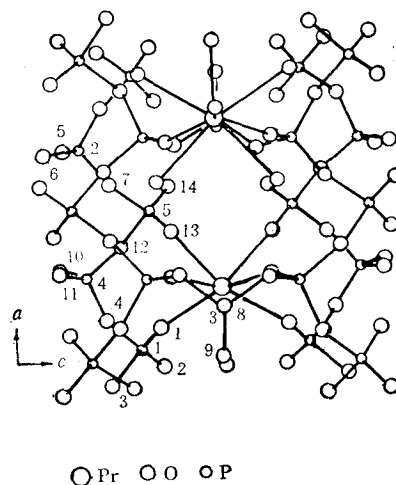
\* 国家自然科学基金资助的课题.

锥,垂直  $b$  轴易解理。晶体生长过程形成孪晶,通常在 (100) 和 (011) 晶面可见。孪晶线两边的晶体取向不同,用 He-Ne 激光器测得孪晶夹角  $4\delta = 1.2^\circ$ , 实际夹角  $2\delta \sim 0.6^\circ$ 。(100) 晶面的孪晶线几乎等距离排列,垂直  $c$  轴并平行  $b$  轴。用针孔照相方法, X 射线垂直入射 (100) 晶面,以背反法在平板底片上可得到由干涉条纹构成的斑点,见图 1。干涉条纹相互平行并与孪晶线的方向一致,干涉线的宽度与距离的大小随光束大小和到底片的距离而变。底片中的斑点成对出现,这表明晶样具有两种不同取向的晶体。(001) 晶面也有孪晶线,但不明显。



(a) (100) 晶面孪晶产生干涉花样  
(b) (100) 晶面放大孪晶线

图 1

图 2  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  晶体 (010) 平面带状结构

## 2. 晶体结构与铁弹性

用重原子法测定  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  晶体结构,晶胞参数  $a = 8.777(1)\text{\AA}$ ,  $b = 9.029(2)\text{\AA}$ ,  $c = 13.068(2)\text{\AA}$ ,  $\beta = 90.35^\circ$  (1)。系统消光  $h0l \quad l=2n+1, 0k0 \quad k=2n+1$ , 空间群为  $P2_1/c$ 。强度经过  $LP$  因子校正,用最小二乘法修正后得最终偏离因子  $R = 0.046$ 。 $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  与  $\text{CeP}_5\text{O}_{14}$  同构<sup>[2]</sup>,原子坐标见表 1。阴离子  $(\text{P}_5\text{O}_{14})^{-3}$  以磷氧四面体为单元沿  $a$  轴连成带,带间以  $(\text{PO}_2)^+$  和  $\text{Pr}^{3+}$  相连(见图 2)。稀土离子与氧形成孤立的  $\text{PrO}_8$  笼状多面体,稀土离子之间不共氧,形成  $\text{Pr} \begin{matrix} \diagup \text{O-P-O} \\ \diagdown \text{O-P-O} \end{matrix} \text{Pr}$  桥式结构,使它荧光淬灭小,又可成为能量扩散通道。 $\text{Pr}-\text{Pr}$  最短距离为  $5.206\text{\AA}$ 。

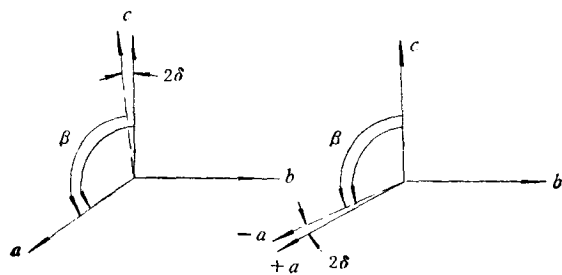
由点阵参数看出,  $a$  和  $c$  轴夹角  $\beta = 90 + \delta$ ,  $\delta = 0.35^\circ$ , 可把它看作具假正交对称性,这使晶体具有铁弹性<sup>[3]</sup>。在晶体表面施加应力可使  $\beta$  角变为  $\beta' = 180^\circ - \beta$ , 用显微镜可以观察到孪晶线的移动,或称畴壁的移动。实际轴角变化  $2\delta = 0.6-0.7^\circ$ , 与测得的孪晶夹角一致。晶体轴夹角变化是内部原子位移的结果,晶体垂直  $c$  轴存在假对称,见图 2 和表 1。原子从一种状态变为另一种状态位移并不大,一般  $< 0.5\text{\AA}$ , 但可使晶轴改变方向,这是它具有铁弹性的特性。如果原子处于第一种状态,使  $a$  和  $c$  轴夹角为  $\beta$ ,

表 1 原子坐标参数 ( $\times 10^4$ )

原子	$x/A$	$y/B$	$z/C$	原子	$x/A$	$y/B$	$z/C$
Pr	2230(0)	1900(0)	5009(0)	O <sub>5</sub>	7291(5)	-0934(4)	1147(3)
P <sub>1</sub>	-0060(1)	0041(1)	2945(0)	O <sub>6</sub>	7072(4)	1855(4)	0896(3)
P <sub>2</sub>	7284(1)	0510(1)	1634(1)	O <sub>7</sub>	5949(4)	0821(4)	2377(3)
P <sub>3</sub>	1874(1)	7529(1)	4999(1)	O <sub>8</sub>	2102(4)	9144(3)	4995(3)
P <sub>4</sub>	2573(1)	-0487(1)	-1643(1)	O <sub>9</sub>	0332(3)	6861(3)	4961(3)
P <sub>5</sub>	4950(1)	0015(1)	3246(1)	O <sub>10</sub>	2799(4)	-1906(3)	0982(2)
O <sub>1</sub>	0849(4)	1177(4)	3485(2)	O <sub>11</sub>	2783(4)	0917(4)	1112(3)
O <sub>2</sub>	0878(4)	1146(4)	3479(2)	O <sub>12</sub>	3688(4)	-0814(4)	2542(3)
O <sub>3</sub>	-1256(4)	0953(4)	2240(3)	O <sub>13</sub>	4210(4)	1207(4)	3822(2)
O <sub>4</sub>	0957(4)	-0740(4)	2092(3)	O <sub>14</sub>	5822(4)	-1161(4)	3764(3)

取  $a$  和  $c$  的正向。由于应力作用使原子由第一种状态位移到第二种状态,引起  $\beta \rightarrow \beta'$ , 这时  $a$  和  $c$  轴转化为负向。由于  $\beta$  角有两种不同情况。一种  $a$  轴方向不变,  $c$  轴倒转, 即  $+c \rightarrow -c$ , 使  $\beta \rightarrow \beta'$ , 这种铁弹畴移动是  $a$  型孪晶引起的, 在 (100) 晶面清晰可见。另一种情况相反, 由  $+a \rightarrow -a$  引导出铁弹畴变化, 在 (001) 晶面  $b$  型孪晶引起的。

晶轴变化见图 3。



(a)  $a$  型孪晶  $c$  轴变化

(b)  $b$  型孪晶  $a$  轴变化

图 3

$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  铁弹体是由带状结构具有假正交对称决定的, 阴离子带由磷氧四面体相连构成, 四面体中 P—O 键的键长不等, 在 1.451—1.618Å 之间。同样  $\text{PrO}_8$  多面体中 Pr—O 也不等, 在 2.410—2.512Å 之间, 这可能为铁弹畴变原子位移提供了可能。当然晶体内部原子位移是按  $2/m$  对称来完成, 使整个晶体的对称性保持不变。

### 3. 晶体高温相变与铁弹性

$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  晶体的铁弹性预示它在高温下有相变, 只要  $\delta = 0$ , 晶体的对称点群由  $2/m$  变为  $mmm$ , 所以它属  $mmmF2/m$  类型铁弹体。单晶磨碎做成粉末样品, 用高温 X 射线衍射方法观察相变过程, 并测定它的相变温度。相变温度是根据谱图变化而定的。由于相变前后晶系变化, 谱图有差异, 这可由晶面间距  $d$  公式看出。

单斜晶系

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a \sin \beta}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c \sin \beta}\right)^2 + \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}}$$

正交晶系

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

式中  $h, k, l$  为晶面指数。公式表明, 单斜晶系的  $h$  和  $l$  为异号时,  $d_{hkl} \neq d_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ , 相差为第四项, 数值很小, 在衍射图中易出现重迭峰, 使谱线变宽或出现双峰。正交晶系不同,  $d_{hkl} = d_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$ , 两个峰完全重叠在一起变为单峰, 根据峰的变化定出相变温度。如图 4, 四个不同温度,  $2\theta = 29-31^\circ$  有两组峰, 低角度室温  $24^\circ\text{C}$  有一对峰,  $d_{104} = 3.069\text{\AA}$ ,  $d_{104} = 3.054\text{\AA}$ , 随温度升高, 双峰消失,  $130^\circ\text{C}$  出现单峰,  $d_{i04} = d_{104} = 3.075\text{\AA}$  表明由单斜晶系转变为正交晶系。高角度强峰由三个峰迭加而成, 即  $d_{031} = 2.933\text{\AA}$ ,  $d_{213} = 2.933\text{\AA}$ ,  $d_{213} = 2.916\text{\AA}$ 。相变后  $d_{031} = 2.950\text{\AA}$ ,  $d_{213} = d_{213} = 2.937\text{\AA}$ , 使谱线明显增高, 也同样说明发生了相变。经两次实验测定相变温度为  $130 \pm 5^\circ\text{C}$ , 相变后失去铁弹性。单斜晶系 X 射线衍射数据是用单晶得到点阵参数及原子坐标计算得到。相变后正交晶系点阵参

表 2 PrP<sub>5</sub>O<sub>14</sub> 晶体 X 射线衍射数据

单斜晶系(室温)			正交晶系(130°C)		
$hkl$	$D(\text{\AA})$	$I$	$D_a(\text{\AA})$	$D_c(\text{\AA})$	$I/I_0$
100	8.775	9	8.81	8.81	2
011	7.424	16	7.46	7.46	11
002	6.530	13	6.56	6.56	8
110	6.290	12	6.33	6.32	2
$\bar{1}02$	5.285	3			
102	5.228	3	5.27	5.26	2
$\bar{1}12$	4.543	29			
112	4.525	25	4.55	4.55	16
200	4.387	35	4.41	4.41	15
120	4.015	3	4.04	4.03	3
013	3.924	7	3.94	3.94	6
$\bar{1}21$	3.840	24			
121	3.834	27	3.86	3.86	10
211	3.786	2			
211	3.770	2	3.79	3.79	2
022	3.714	100	3.73	3.73	100
202	3.564	26			
202	3.633	34	3.65	3.66	9
$\bar{1}22$	3.424	2			
122	3.417	2	—	3.436	—
004	3.267	7	3.280	3.280	10
220	3.147	18	3.159	3.161	4
$\bar{1}04$	3.069	4			
104	3.054	4	3.075	3.074	2
031	2.933	9	2.950	2.948	2
213	2.933	39			
213	2.916	35	2.937	2.937	30

数由衍射图计算得到,用最小二乘法修正,  $a = 8.813(7)\text{\AA}$ ,  $b = 9.075(2)\text{\AA}$ ,  $c = 13.119(10)\text{\AA}$ , 计算  $d$  值与实验值相符,空间群为  $P_{ncc}$ , 见表 2. 高温相变除  $\beta$  角变为  $90^\circ$  外,各轴略有增大,但各方向不同,  $\Delta a/a = 0.005\text{\AA}$ ,  $\Delta b/b = 0.005\text{\AA}$ ,  $\Delta c/c = 0.007\text{\AA}$ ,  $c$  轴变化率大正说明  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  晶体  $a$  型孪晶比  $b$  型孪晶明显,与观察结果一致。

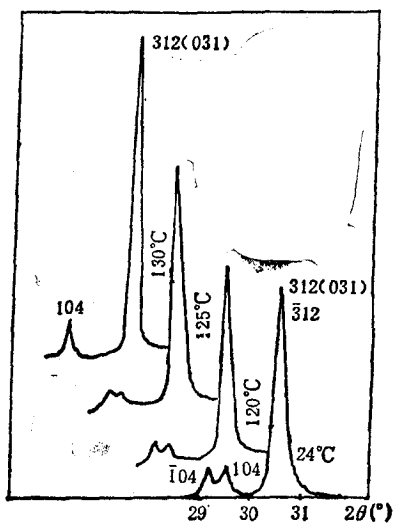


图 4 不同温度 X 射线衍射图

#### 四、小 结

$\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  晶体结构沿  $a$  轴形成无限延伸的  $(\text{P}_5\text{O}_{14})^{-3}$  阴离子带,中心阳离子谱形成  $\text{PrO}_6$  多面体,它们之间不共氧,彼此分立. 生长过程中首先形成正交对称晶体,在  $130 \pm 5^\circ\text{C}$  转变为单斜晶系,它属  $mmmF2/m$  类型铁弹体,晶体表面  $a$  型孪晶比  $b$  型孪晶明显。

- [ 1 ] M. Szymanski, *Appl. Phys.*, 24(1981), 13.
- [ 2 ] M. Baqieu-Beucher and D. Tranqui, *Bull. Soc. Frane. Mine. Crist.*, 93(1970), 505.
- [ 3 ] H. P. Weber, B. C. Tofield and P. F. Liao, *Phys. Rev.*, B11(1975), 1152.
- [ 4 ] 洪广言、越淑英, *硅酸盐学报*, 11(1983), 11.
- [ 5 ] 林永华、刘书珍、胡宁海、周清廉, *物理学报*, 30(1981), 709.

## CRYSTAL STRUCTURE AND FERROELASTIC DOMAIN OF $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$

LIU SHU-ZHEN   HONG GUANG-YAN   HU NING-HAI

*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022*

(Received 2 March 1990)

### ABSTRACT

The crystal structure and phase transition of  $\text{PrP}_5\text{O}_{14}$  have been studied by X-ray diffraction method. The crystal belongs to monoclinic system at room temperature. The structure parameters are as follows:  $a=8.777(1)\text{\AA}$ ,  $b=9.029(2)\text{\AA}$ ,  $c=13.068(2)\text{\AA}$ ,  $\beta=90.35^\circ(1)$ ,  $z=4$ . The space group is  $P2_1/c$ . The final  $R$  is 0.046. The monoclinic system transforms to an orthorhombic phase at  $130\pm 5^\circ\text{C}$ . The point-group changes from  $2/m$  to  $mmm$ . The monoclinic system contains  $mmmF2/m$  ferroelastic domain. The lattice parameters with orthorhombic phase are  $a=8.813(7)\text{\AA}$ ,  $b=9.075(2)\text{\AA}$ ,  $c=13.119(10)\text{\AA}$ . The space group is  $Pnca$ . Finally, the relationship between the crystal structure and ferroelastic behavior are discussed.

**PACC:** 6110; 6116; 7560C