

MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)的晶体结构研究*

朱静¹, 司海恩¹, 程文旦², 张浩², 王晓艳³

(1. 云南大学 材料科学与工程系, 云南 昆明 650091; 2. 中国科学院 福建物质结构研究所结构化学国家重点实验室, 福建 福州 350002; 3. 玉溪师范学院 物理与教育技术系, 云南 玉溪 653100)

摘要:采用高温熔盐法合成了2个碱金属稀土磷酸盐 MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs), 用单晶 X 射线衍射技术确定其晶体结构. 这2个晶体化合物是异质同构体, 属于单斜晶系, 空间群为 P2₁/n (Z = 4). 在该结构中, PO₄ 螺旋双链与 MO₁₁ 和 EuO₈ 多面体相连接构成了一个三维的网络框架结构.

关键词:金属稀土磷酸盐; X 射线衍射; 晶体结构

中图分类号: O 741 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-7971(2008)06-0600-06

碱金属-稀土磷酸盐 ML_n(PO₃)₄(M = 碱金属元素; L_n = 稀土元素)结构多样^[1~3], 具有优良的光学性能和热稳定性^[4~8], 可被广泛地应用于工业领域, 因此在 Rb/Cs-Ln-P-O 体系中探索合成多磷酸盐晶体^[9~12]具有重要的意义, 然而含铕的多磷酸盐鲜有报道. 本文采用高温熔盐法合成了2个 MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs) 多磷酸盐晶体, 并对其晶体结构进行研究.

1 实验

1.1 实验试剂与原料 本文实验所用化学试剂均为国药集团化学试剂有限公司生产, 纯度达到 99.9%, 所用药品有硝酸铷, 碳酸铯, 氧化铕, 磷酸二氢铕.

1.2 主要实验设备 铂坩锅, 箱式高温反应炉(天津市中环电炉有限公司), 万能高精度程序控温仪(厦门宇光电子技术有限公司), 玛瑙研钵, 精密电子天平(上海精科天平有限公司, 精度为 0.000 1 g), X 射线面探衍射仪(Rigaku Mercury CCD, Mo-K α radiation, $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$).

1.3 样品制备 按照 $n(\text{M}) : n(\text{Eu}) : n(\text{P}) = 7 : 1 : 12$, 分别称取化学试剂 RbNO₃(M = Rb), Cs₂CO₃(M = Cs), Eu₂O₃ 和 NH₄H₂PO₄, 倒入玛瑙研钵混合, 充分研磨后置于铂坩锅中, 放入箱

式反应炉先加热到 373 K 并恒温 4 h, 将原料取出研磨, 再放入箱式反应炉中缓慢加热到 973 K 并恒温 24 h, 然后以 2 K/h 的速率降温到 773 K, 最后让其自然冷却至室温, 在坩锅底部的产物中得到许多无色透明的块状晶体.

1.4 晶体结构的测定 MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs) 的单晶衍射数据由 X 射线面探衍射仪(Rigaku Mercury CCD, Mo-K α radiation, $\lambda = 0.071\ 073\ \text{nm}$) 在室温下以 ω 扫描方式收集完成, 数据经 SAINT 还原, 使用 Multi-scan 方法进行吸收校正后被用于结构解析. 单晶结构解析通过 SHELX-97 程序包^[13] 在 PC 计算机上完成, 采用直接法确定重原子 Eu 的坐标, 其余较轻原子的坐标则是由差傅立叶合成法给出, 对所有原子的坐标和各向异性热参数进行基于 F^2 的全矩阵最小二乘法精修至收敛. 此外, 通过配置在 JSM6700F 场发射型扫描电镜(SEM)的 X 射线能量分散光谱仪(EDX) 对用于单晶 X 射线衍射分析的晶体样品进行元素分析, 得到的实验结果与结构解析所确定的元素相吻合, 证明无杂质元素存在.

2 结果与讨论

表 1 为碱金属稀土磷酸盐 MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs) 的晶体学数据, 其全部原子坐标及各向同

* 收稿日期: 2008-04-01

基金项目: 云南大学理(工)科校级科研青年项目(2007Q013B)

作者简介: 朱静(1978-), 男, 云南人, 讲师, 主要从事无机功能材料结构和性能方面的研究. E-mail: jzhu@ynu.edu.cn

性温度因子值见表2,相关的键长和键角列于表3.

表1 MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)的晶体学数据

Tab. 1 Crystal data and structure refinements for MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)

| 晶体参量 | RbEu(PO ₃) ₄ | CsEu(PO ₃) ₄ |
|----------------------------|--|--|
| 分子量/(g·mol ⁻¹) | 553.31 | 600.75 |
| 晶系 | 单斜 | 单斜 |
| 空间群 | P2 ₁ /n | P2 ₁ /n |
| a/nm | 1.039 3(1) | 1.035 71(9) |
| b/nm | 0.896 46(6) | 0.896 15(5) |
| c/nm | 1.098 25(14) | 1.119 57(8) |
| β/(°) | 106.238(4) | 106.354(3) |
| V/nm ³ , Z | 0.982 4(2), 4 | 0.997 1(1), 4 |
| 密度/(g·cm ⁻³) | 3.741 | 4.002 |
| 吸收校正方法, μ/mm ⁻¹ | Multi-scan, 12.023 | Multi-scan, 10.595 |
| 单胞的电子数目 | 1 024 | 1 096 |
| θ角范围/(°) | 2.98~27.47 | 2.37~27.48 |
| 最小与最大衍射指标 | (-13, -11, -14) to (11, 11, 13) | (-10, -10, -14) to (13, 11, 14) |
| 总衍射数目 | 7 303 | 7 446 |
| 参加精修衍射点数目 | 2 253(R _{int} = 0.029 4) | 2 284(R _{int} = 0.025 4) |
| 对于全部衍射点的s值 | 1.009 | 1.004 |
| 对于可观测衍射点的R值 | R ₁ = 0.021 3, R ₂ = 0.054 2 | R ₁ = 0.019 4, R ₂ = 0.046 7 |
| 对于全部衍射点的R值 | R ₁ = 0.023 1, R ₂ = 0.055 2 | R ₁ = 0.020 8, R ₂ = 0.047 7 |

表2 MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)各原子坐标及各向同性温度因子

Tab. 2 Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters for MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)

| 原子 | x | y | z | U _{eq} (nm ²) ^a |
|-------------------------------------|-------------|--------------|-------------|---|
| RbEu(PO ₃) ₄ | | | | |
| Eu | 0.499 43(2) | 0.227 31(2) | 0.182 99(2) | 0.000 039 5(8) |
| Rb | 0.693 47(4) | -0.068 33(5) | 0.457 58(4) | 0.000 211(1) |
| P1 | 0.459 80(9) | -0.172 7(1) | 0.138 10(8) | 0.000 042(2) |
| P2 | 0.752 10(9) | 0.025 8(1) | 0.776 29(8) | 0.000 043(2) |
| P3 | 0.675 19(9) | 0.393 7(1) | 0.478 08(8) | 0.000 047(2) |
| P4 | 0.645 19(9) | -0.405 7(1) | 0.259 78(9) | 0.000 048(2) |
| O1 | 0.829 0(3) | 0.093 7(3) | 0.695 2(2) | 0.000 090(5) |
| O2 | 0.858 7(2) | -0.045 4(3) | 0.897 0(2) | 0.000 065(5) |
| O3 | 0.646 5(3) | -0.084 3(3) | 0.714 7(2) | 0.000 071(5) |
| O4 | 0.538 1(3) | -0.033 2(3) | 0.171 6(3) | 0.000 101(5) |
| O5 | 0.315 5(3) | 0.159 8(3) | 0.015 6(2) | 0.000 110(5) |

续上表

| 原子 | x | y | z | $U_{eq}(\text{nm}^2)^a$ |
|-------------------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------------------|
| O6 | 0.567 5(3) | 0.290 6(3) | 0.407 8(2) | 0.000 093(5) |
| O7 | 0.562 4(3) | 0.242 7(3) | -0.011 9(3) | 0.000 100(5) |
| O8 | 0.521 8(3) | -0.292 8(3) | 0.247 0(2) | 0.000 079(5) |
| O9 | 0.667 5(3) | -0.450 2(3) | 0.404 0(2) | 0.000 110(5) |
| O10 | 0.737 3(3) | 0.179 7(3) | 0.253 5(2) | 0.000 109(5) |
| O11 | 0.601 4(3) | 0.462 8(3) | 0.176 1(2) | 0.000 098(5) |
| O12 | 0.685 8(2) | 0.156 5(3) | 0.838 9(2) | 0.000 075(5) |
| CsEu(PO ₃) ₄ | | | | |
| Eu | 0.498 05(2) | 0.226 45(2) | 0.180 85(2) | 0.000 058 0(8) |
| Cs | 0.679 80(2) | -0.065 49(3) | 0.459 79(2) | 0.000 177 5(9) |
| P1 | 0.459 59(9) | -0.174 82(9) | 0.133 33(8) | 0.000 061(2) |
| P2 | 0.755 01(8) | 0.028 38(9) | 0.785 52(8) | 0.000 061(2) |
| P3 | 0.672 59(9) | 0.393 50(9) | 0.474 27(8) | 0.000 065(2) |
| P4 | 0.644 81(9) | -0.407 38(9) | 0.258 29(8) | 0.000 067(2) |
| O1 | 0.831 1(3) | 0.096 8(3) | 0.705 2(2) | 0.000 103(5) |
| O2 | 0.862 3(2) | -0.042 8(3) | 0.904 3(2) | 0.000 084(5) |
| O ₃ | 0.648 5(3) | -0.082 3(3) | 0.725 2(2) | 0.000 097(5) |
| O4 | 0.536 6(2) | -0.033 6(3) | 0.165 4(2) | 0.000 112(5) |
| O5 | 0.312 5(3) | 0.162 7(3) | 0.013 7(2) | 0.000 122(5) |
| O6 | 0.564 5(3) | 0.290 2(3) | 0.404 7(2) | 0.000 110(5) |
| O7 | 0.560 3(3) | 0.245 8(3) | -0.010 2(2) | 0.000 110(5) |
| O8 | 0.521 3(2) | -0.293 7(3) | 0.242 4(2) | 0.000 097(5) |
| O9 | 0.666 5(3) | -0.451 4(3) | 0.400 6(2) | 0.000 116(5) |
| O10 | 0.736 7(2) | 0.178 1(3) | 0.252 9(2) | 0.000 120(5) |
| O11 | 0.600 3(3) | 0.461 0(3) | 0.176 7(2) | 0.000 115(5) |
| O12 | 0.688 1(2) | 0.158 8(3) | 0.847 0(2) | 0.000 085(5) |

由表 1 可知,MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)的每个单胞中含有 4 个独立分子,每个分子由 1 个碱金属原子、1 个稀土原子、4 个磷原子及 12 个氧原子组成,其晶胞参数为 $a = 1.0393(1) \text{ nm}$, $b = 0.896 46(6) \text{ nm}$, $c = 1.098 25(14) \text{ nm}$, $\beta = 106.238(4)^\circ$ (RbEu(PO₃)₄)和 $a = 1.035 71(9) \text{ nm}$, $b = 0.896 15(5) \text{ nm}$, $c = 1.119 57(8) \text{ nm}$, $\beta = 106.354(3)^\circ$ (CsEu(PO₃)₄). 通过表 1 和原子坐标

及各向同性温度因子值(表 2),与其他的碱金属稀土磷酸盐相比较,其结构与 CsGd(PO₃)₄^[11]相同,因此,以 CsEu(PO₃)₄ 为例,对他们的晶体结构进行分析描述.图 1 为 CsEu(PO₃)₄ 晶体结构沿 a 轴方向的投影图,从该图可见,PO₄ 螺旋双链通过邻近的 Cs 和 Eu 原子的桥连作用,构成三维网络结构.该结构中的 PO₄ 螺旋双链以 8 个 PO₄ 基团为一循环单元,通过共用顶点 O 原子的方式与 EuO₈

表 3 MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)的部分键长(nm)和键角(°)Tab. 3 Selected bond distances (nm) and angles (°) for MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)

| 化学键 | 键长 | 化学键 | 键长 | 化学键 | 键长 | 化学键 | 键长 |
|--|------------|------------------------|------------|---|------------|---|------------|
| RbEu(PO ₃) ₄ | | | | | | | |
| Eu—O5 | 0.233 2(3) | Rb—O11 ^{iv} | 0.292 1(3) | P1—O7 ^{vi} | 0.147 9(3) | P3—O5 ^{viii} | 0.148 0(3) |
| Eu—O11 | 0.237 2(3) | Rb—O7 ^{iv} | 0.296 9(3) | P1—O4 | 0.148 1(3) | P3—O6 | 0.149 0(3) |
| Eu—O4 | 0.237 9(3) | Rb—O1 | 0.297 5(3) | P1—O8 | 0.160 4(3) | P3—O2 ^{ix} | 0.160 5(3) |
| Eu—O7 | 0.241 1(3) | Rb—O ₃ | 0.300 0(3) | P1—O12 ⁱⁱ | 0.160 9(3) | P3—O9 ^x | 0.160 9(3) |
| Eu—O10 | 0.241 3(3) | Rb—O4 | 0.312 0(3) | P2—O1 | 0.148 3(3) | P4—O10 ^{iv} | 0.148 3(3) |
| Eu—O1 ⁱ | 0.242 1(3) | Rb—O8 | 0.320 5(3) | P2—O ₃ | 0.149 1(3) | P4—O11 ^{xi} | 0.148 6(3) |
| Eu—O6 | 0.243 8(3) | Rb—O10 | 0.327 8(3) | P2—O2 | 0.160 4(3) | P4—O9 | 0.158 7(3) |
| Eu—O ₃ ⁱⁱ | 0.248 2(2) | Rb—O12 ^v | 0.332 9(3) | P2—O12 | 0.160 8(3) | P4—O8 | 0.160 9(3) |
| | | Rb—O10 ^{iv} | 0.345 4(3) | | | | |
| | | Rb—O6 | 0.345 9(3) | | | | |
| | | Rb—O9 | 0.347 1(3) | | | | |
| CsEu(PO ₃) ₄ | | | | | | | |
| Eu—O5 | 0.234 4(3) | Cs—O ₃ | 0.308 3(2) | P1—O7 ^{vi} | 0.147 9(3) | P3—O5 ^{viii} | 0.147 9(3) |
| Eu—O11 | 0.236 0(2) | Cs—O11 ^{iv} | 0.308 9(2) | P1—O4 | 0.148 5(2) | P3—O6 | 0.149 2(3) |
| Eu—O4 | 0.237 9(2) | Cs—O7 ^{iv} | 0.309 3(3) | P1—O8 | 0.161 1(3) | P3—O2 ^{ix} | 0.160 7(2) |
| Eu—O7 | 0.240 8(3) | Cs—O1 | 0.311 4(3) | P1—O12 ⁱⁱ | 0.161 2(2) | P3—O9 ^x | 0.160 9(3) |
| Eu—O10 | 0.241 3(2) | Cs—O4 | 0.322 4(3) | P2—O1 | 0.148 5(2) | P4—O10 ^{iv} | 0.148 1(3) |
| Eu—O1 ⁱ | 0.241 6(2) | Cs—O8 | 0.324 9(3) | P2—O ₃ | 0.149 5(3) | P4—O11 ^{xi} | 0.148 4(3) |
| Eu—O ₃ ⁱⁱ | 0.244 5(2) | Cs—O12 ^v | 0.331 5(2) | P2—O2 | 0.160 5(3) | P4—O9 | 0.159 4(3) |
| Eu—O6 | 0.247 1(3) | Cs—O10 | 0.335 4(3) | P2—O12 | 0.160 9(2) | P4—O8 | 0.160 5(3) |
| | | Cs—O6 | 0.339 9(3) | | | | |
| | | Cs—O9 | 0.351 7(2) | | | | |
| | | Cs—O10 ^{iv} | 0.358 6(3) | | | | |
| 化学键 | 键角 | 化学键 | 键角 | 化学键 | 键角 | 化学键 | 键角 |
| RbEu(PO ₃) ₄ | | | | | | | |
| O7 ^{vi} —P1—O4 | 121.4(2) | O1—P2—O ₃ | 116.8(2) | O5 ^{viii} —P3—O6 | 118.8(2) | O10 ^{iv} —P4—O11 ^{xi} | 117.9(2) |
| O7 ^{vi} —P1—O8 | 109.8(2) | O1—P2—O2 | 107.2(1) | O5 ^{viii} —P3—O2 ^{ix} | 107.9(1) | O10 ^{iv} —P4—O9 | 109.5(2) |
| O4—P1—O8 | 107.6(2) | O ₃ —P2—O2 | 111.3(1) | O6—P3—O2 ^{ix} | 109.9(1) | O11 ^{xi} —P4—O9 | 110.6(2) |
| O7 ^{vi} —P1—O12 ⁱⁱ | 106.1(2) | O1—P2—O12 | 109.0(2) | O5 ^{viii} —P3—O9 ^x | 109.2(2) | O10 ^{iv} —P4—O8 | 109.0(2) |
| O4—P1—O12 ⁱⁱ | 111.1(2) | O ₃ —P2—O12 | 109.1(1) | O6—P3—O9 ^x | 110.7(2) | O11 ^{xi} —P4—O8 | 110.3(2) |
| O8—P1—O12 ⁱⁱ | 98.3(1) | O2—P2—O12 | 102.5(1) | O2 ^{ix} —P3—O9 ^x | 98.3(1) | O9—P4—O8 | 97.8(2) |
| CsEu(PO ₃) ₄ | | | | | | | |
| O7 ^{vi} —P1—O4 | 121.1(2) | O1—P2—O ₃ | 116.8(2) | O5 ^{viii} —P3—O6 | 118.2(2) | O10 ^{iv} —P4—O11 ^{xi} | 118.7(2) |
| O7 ^{vi} —P1—O8 | 110.1(1) | O1—P2—O2 | 107.7(1) | O5 ^{viii} —P3—O2 ^{ix} | 107.6(1) | O10 ^{iv} —P4—O9 | 109.0(2) |
| O4—P1—O8 | 108.0(2) | O ₃ —P2—O2 | 111.2(1) | O6—P3—O2 ^{ix} | 110.2(1) | O11 ^{xi} —P4—O9 | 110.5(1) |
| O7 ^{vi} —P1—O12 ⁱⁱ | 106.1(1) | O1—P2—O12 | 109.0(1) | O5 ^{viii} —P3—O9 ^x | 109.9(1) | O10 ^{iv} —P4—O8 | 108.4(1) |
| O4—P1—O12 ⁱⁱ | 110.9(1) | O ₃ —P2—O12 | 108.8(1) | O6—P3—O9 ^x | 110.7(2) | O11 ^{xi} —P4—O8 | 109.6(2) |
| O8—P1—O12 ⁱⁱ | 98.3(1) | O2—P2—O12 | 102.5(1) | O2 ^{ix} —P3—O9 ^x | 98.1(1) | O9—P4—O8 | 98.7(1) |

对称代码: (i) $-0.5+x, 0.5-y, -0.5+z$; (ii) $1-x, -y, 1-z$; (iii) $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$; (iv) $1.5-x, -0.5+y, 0.5-z$; (v) $1.5-x, -0.5+y, 1.5-z$; (vi) $1-x, -y, -z$; (vii) $-0.5+x, -0.5-y, -0.5+z$; (viii) $0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$; (ix) $1.5-x, 0.5+y, 1.5-z$; (x) $x, 1+y, z$; (xi) $x, -1+y, z$.

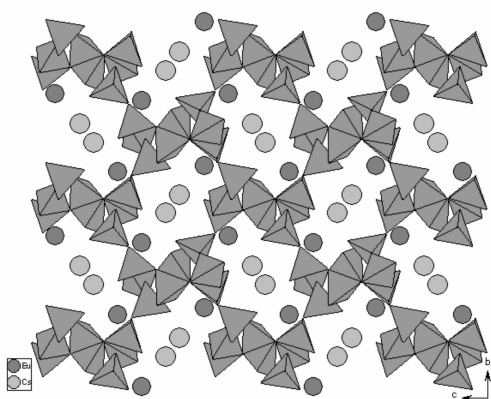


图 1 沿 a 轴方向 $\text{CsEu}(\text{PO}_3)_4$ 结构的投影图 (其中 $\text{Eu}-\text{O}$ 和 $\text{Cs}-\text{O}$ 键被省略)

Fig.1 The three - dimensional structure of $\text{CsEu}(\text{PO}_3)_4$ along the a - axis (The $\text{Eu}-\text{O}$ and $\text{Cs}-\text{O}$ bonds are omitted for clarity)

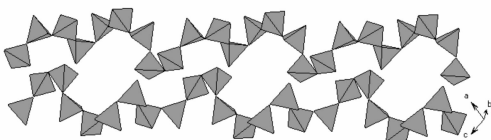


图 2 $\text{CsEu}(\text{PO}_3)_4$ 中的 PO_4 螺旋双链

Fig.2 Double PO_4 spiral chains in $\text{CsEu}(\text{PO}_3)_4$

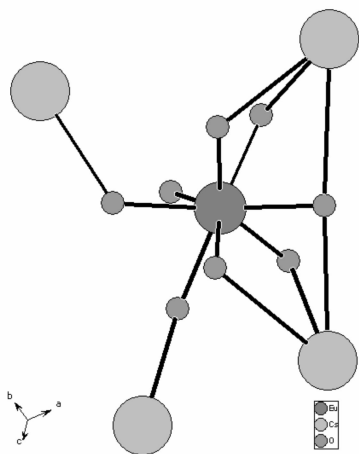


图 3 Eu 原子的配位环境

Fig.3 The coordinated environment of the Eu atom

和 MO_{11} 多面体相连接,如图 2 所示. Eu 原子与 8 个 O 原子配位,形成 EuO_8 多面体, $\text{Eu}-\text{O}$ 键键长在 $0.234\ 4(3)\sim 0.247\ 1(3)$ nm 之间,见表 3. 正如图 3 所示,每个 EuO_8 多面体分别与 2 个 MO_{11} 多面体共用顶点,与 2 个 MO_{11} 共面. 这样的结构导致 EuO_8 多面体孤立存在, $\text{Eu}-\text{Eu}$ 距离较大,最短的 $\text{Eu}-\text{Eu}$ 距离为 $0.574\ 15(3)$ nm. 碱金属 M 离子与

11 个 O 原子配位,形成 MO_{11} 多面体, $\text{M}-\text{O}$ 键的键长范围较大(表 3),意味着 MO_{11} 多面体存在一定的畸变. 相邻的 2 个 MO_{11} 多面体以共用顶点的方式相连接,见图 4. 综上所述,结合单晶 X 射线衍射数据分析,得知 $\text{MEu}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) 属于单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群.

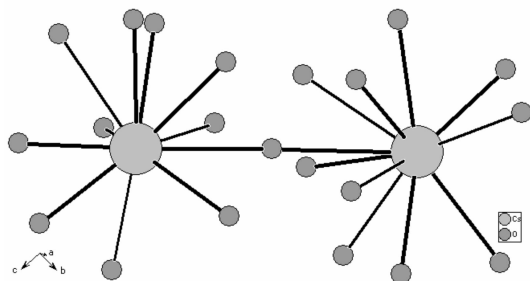


图 4 Cs 原子的配位环境

Fig. 4 The coordinated environment of the Cs atom

3 结论

$\text{MEu}(\text{PO}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) 经晶体结构测定表明,二者是同结构的,该结构以 PO_4 螺旋双链为主体,与邻近的 M 和 Eu 离子通过共用顶点 O 原子相连,构成三维网络框架结构.

参考文献:

- [1] ETTIS H, NAILI H, MHIRI T. Synthesis and Crystal Structure of a New Potassium - Gadolinium Cyclotetraphosphate, $\text{KGdP}_4\text{O}_{12}$ [J]. Cryst Growth Des, 2003, 3: 599-602.
- [2] REKIK W, NAILI H, MHIRI T. Potassium gadolinium polyphosphate $\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$ [J]. Acta Cryst C, 2004, 60: i50-i52.
- [3] PARREU I, SOLE R, GAVALDA JNA. Crystal growth, structural characterization, and linear thermal evolution of $\text{KGd}(\text{PO}_3)_4$ [J]. Chem Mater, 2005, 17: 822-828.
- [4] CHINN S R, HONG H Y P. Low - threshold cw $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ laser [J]. Appl Phys Lett, 1975, 26: 649-651.
- [5] OTSUKA K, MIYAZAWA S, YAMADA T. cw laser oscillators in $\text{MeNdP}_4\text{O}_{12}$ ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) at $1.32\ \mu\text{m}$ [J]. J Appl Phys, 1977, 48: 2 099-2 101.
- [6] TSUJIMOTO Y, FUKUDA Y, FUKAI M. Preparation and fluorescent properties of lithium rare earth phosphate phosphors [J]. J Electrochem Soc, 1977, 124: 553-556.

- [7] HONG H Y P. Crystal structure of potassium neodymium metaphosphate, KNdP₄O₁₂, a new acentric laser material[J]. Mater Res Bull, 1975, 10: 1 105-1 110.
- [8] 张克从,王希敏.非线性光学晶体材料科学[M].北京:科学出版社,1996.
- [9] 洪广言.稀土光学功能材料—值得延伸的稀土产业[J].稀土信息,2007,1:20-23.
- [10] 王西安,傅佩珍,潘世烈,等.硼磷酸盐晶体 BaBPO₅的非线性光学系数研究[J].人工晶体学报,2007,36(5):985-990.
- [11] NALI H, MHIRI T. Caesium gadolinium polyphosphate, CsGd(PO₃)₄[J]. Acta Crystallogr E, 2005, 61: i204-i207.
- [12] MAKSIMOVA S I, PALKINA K K, CHIBISKOVA N T, et al. G Izv Akad Nauk SSSR[J]. Neorg Mater, 1982, 18: 653-659.
- [13] SHELDRIK G M. SHELXTL-97 Program for Refining Crystal Structure[Z]. University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.

Crystal structures of alkali metal rare earth polyphosphates MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs)

ZHU Jing¹, SI Hai-en¹, CHENG Wen-dan², ZHANG Hao², WANG Xiao-yan³

(1. Department of Material Science and Engineering, Yunnan University, Kunming 650091, China; 2. State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian 350002, China; 3. Physics and Educational Technology Department, Yuxi Normal College, Yuxi 653100, China)

Abstract: Alkali metal-rare earth polyphosphates, MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs), were synthesized by the high temperature solution reaction and studied by single-crystal X-ray diffraction technique. Isostructural MEu(PO₃)₄(M = Rb, Cs) belong to the monoclinic space group *P*2₁/*n* (*Z* = 4) and characterize a three-dimensional framework made up from double PO₄ spiral chains and MO₁₁ and EuO₈ polyhedra.

Key words: alkali metal-rare earth polyphosphates; synthesis; X-ray diffraction; crystal structure

* * * * *

(上接第 599 页)

Abstract: The un-doped ZnO thin film and metal co-doped ZnO (ZnO dopetron sputtering. The films were analyzed by XRD and AFM, the results indicate that the un-doped ZnO thin films were apt to grow in c-axis orientation, but the co-doped ZnO thin films were nano-multi-crystal which deviate from its normal growth direction. Besides, the thin films were also studied by the AFM, it was found that owing to the doped process the surfaces were rough. The PL spectrum indicated that the thin films have strong purple peak at 395 nm and weak green peak at 495 nm. The PL spectrum peak intensity of co-doped ZnO thin films were also changed. The results showed that the peak of Nd-doped ZnO thin films were weakened but the Nd and other transition-metal (Fe and Mn) co-doped ZnO thin films were strengthened, in the last it is given the causes of PL peak intensity change.

Key words: ZnO thin film; doped; RF magnetron sputtering; structure; photoluminescence