

Acta Cryst. (1973). **B29**, 141

Die Kristallstrukturen von Yttrium-Vanadat, Lutetium-Phosphat und Lutetium-Arsenat. Von G. LOHMÜLLER, G. SCHMIDT, B. DEPPISCH, V. GRAMLICH und C. SCHERINGER, *Institut für Kristallographie der Universität Karlsruhe, 75 Karlsruhe, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 23. August 1972; angenommen am 5. Oktober 1972)

The structures of YVO_4 , $LuPO_4$ and $LuAsO_4$ have been confirmed as being of the zircon type and have been refined on the basis of several thousand measured X-ray data.

Bei der Anwendung eines neuen Modells zur Analyse von Kristallfeldparametern (Newman, 1971; Newman & Urban, 1972) wurden die genauen Werte der Sauerstoffparameter von Arsenaten, Phosphaten und Vanadaten der Seltenen Erden benötigt. Die Kristallfeldparameter reagieren empfindlich auf kleine Änderungen der Lageparameter der Sauerstoffatome. Wir haben deshalb die Strukturen des YVO_4 , $LuPO_4$ und $LuAsO_4$ röntgenographisch neu vermessen und verfeinert. Der Zirkon-Typ wurde für alle drei Strukturen bestätigt.

Strukturbestimmungen des Arsenats, Phosphats und Vanadats von Yttrium und anderen Seltenen Erden sind aus der Literatur bekannt: Broch (1933), Schwendimann & Strada (1934), Krstanović (1965), Baglio & Gashurov (1968), Fuess & Kallel (1972). Die Raumgruppe für die Strukturen von YVO_4 , $LuPO_4$ und $LuAsO_4$ ist $I4_1/amd$. Es sind die Punktlagen

- 4 (a) $\bar{4}m2$ $0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}$ durch Y bzw. Lu,
4 (b) $\bar{4}m2$ $0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}$ durch V, P bzw. As,
16 (h) m $0, y, z$ durch O
mit $y(O) \approx 0,4$, $z(O) \approx 0,2$ besetzt.

Die Kristalle wurden uns freundlicherweise vom Physikalischen Institut der Universität Karlsruhe zur Verfügung gestellt. Sie wurden aus der Mischschmelze gezogen und waren im Verhältnis 1:500 mit Gd dotiert. Die wichtigsten Kristalldaten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Präzessions- und Weissenbergaufnahmen bestätigen die Raumgruppe $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). Aus Vor- und Rückstrahlungen mit Cu $K\alpha$ -Strahlung nach dem Guinierverfahren wurden die Gitterkonstanten ermittelt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert (Hintzmann, Ecker & Hoffmann, 1968). Die für die Intensitätsmessung bestimmten Kristalle wurden abgeschliffen; es ergaben sich angenähert Rotationsellipsoide mit den Halbachsen a' , b' , c' (siehe Tabelle 1). Dabei lagen a' , b' , c' parallel zu den kristallographischen Achsen a , b , c . Die Reflexintensitäten wurden mit einem Picker FACS I gemessen. Das Vierkreisdiffraktometer war mit einer Ag-Röhre, Graphitmonochromator und Szintillationszähler ausgestattet. Die Reflexintensitäten wurden nach dem $\theta-2\theta$ -Scan Verfahren aufgenommen. Da die Nichtsauerstoffatome auf speziellen Lagen der Symmetrie $\bar{4}m2$ liegen, werden Reflexintensitäten die die Bedingungen $2h(k+l)=4n+2$ und $h \neq k$ erfüllen, nur durch die Sauerstofflagen bestimmt. Am $LuPO_4$ wurden diese Reflexe gesondert gemessen. Weitere Daten zur Intensitätsmessung finden sich in Tabelle 1.

Aus den integrierten Intensitäten wurden nach Mittelung über äquivalente Reflexe, nach Absorptions-, Untergrund-, Lorentz- und Polarisationskorrektur die beobachteten Strukturparameter gewonnen. Für die Absorptionskorrektur wurden die Kristalle in erster Näherung als Kugeln behan-

delt. Für die Rechnungen wurden die Programme von Ahmed & Huber (1968) verwendet.

Lageparameter der Verfeinerung sind y - und z -Koordinaten für die Sauerstoffatome. Die thermischen Parameter der Verfeinerung sind β_{11} und β_{33} für die Atome mit der Lagesymmetrie $\bar{4}m2$, da $\beta_{11}=\beta_{22}$ und $\beta_{ik}=0$ ($i \neq k$). Für die Sauerstoffatome gilt nur $\beta_{12}=\beta_{13}=0$. Die f -Kurven wurden den Tabellen von Cromer & Waber (1965) und Tokonami (1965) entnommen. Die Gewichte für die beobachteten Strukturparameter wurden nach der Funktion

$$W = \frac{4(I_t - I_b)^2}{|F_{\text{obs}}|^2 (I_t^2 \cdot 10^{-4} + I_t + I_b)}$$

berechnet (I_t = Gesamtzählrate, I_b = Untergrundzählrate der Messung). Reflexe mit Null-Intensitäten wurden nur mit geringem Gewicht eingegeben. Die Verfeinerungen wurden mit dem Vollmatrixprogramm von Busing, Martin & Levy (1962) durchgeführt. Am Ende der Verfeinerung wurden die 4 Reflexe 200, 112, 400 und 132 bei allen drei Strukturen aus dem Datensatz entfernt, da sie durch Extinktion geschwächt zu sein schienen. Die Ergebnisse der Verfeinerungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Unter jedem Parameterwert sind die berechneten Standardabweichungen in Klammern angegeben. Die thermischen Parameter sind in Tabelle 2 als $1000\beta_{ik}$ aufgeführt. Die R -Werte in Tabelle 2 beziehen sich auf den vollen Datensatz (einschliesslich der Null-Reflexe).

Da die Lageparameter der Sauerstoffatome möglichst genau bestimmt werden sollten, wurden die Parameter der Sauerstoffatome beim $LuPO_4$ allein aus den 90 'Sauerstoffreflexen' verfeinert. Die Lageparameter dieser Verfeinerung weichen innerhalb der dreifachen Standardabweichung nicht von den in Tabelle 2 aufgeführten Parameterwerten ab. Die R -Werte zu dieser Verfeinerung betragen 28,1% (ungewichtet) und 10,8% (gewichtet). Von den 90 Reflexen, die dieser Verfeinerung zugrunde gelegt wurden, sind 60 Reflexe als Null-Reflexe eingestuft worden.

Um die Zuverlässigkeit der Lageparameter der Sauerstoffatome zu kontrollieren, haben wir beim YVO_4 die Sauerstoffatome um 0,0276 Å und beim $LuAsO_4$ um 0,0176 Å aus ihren Positionen am Ende der Verfeinerung entfernt und den Anstieg des R -Werts berechnet. Bei YVO_4 ergab sich mit $y(O)=0,4380$ und $z(O)=0,2030$ R (ungewichtet)=8,3% und R (gewichtet)=4,5%. Bei $LuAsO_4$ ergab sich mit $y(O)=0,4350$ und $z(O)=0,2010$ R (ungewichtet)=6,1% und R (gewichtet)=4,1%. Im Hinblick auf die nur kleinen Parameteränderungen scheint uns der Anstieg der R -Werte signifikant zu sein.

Die Bindungsabstände in den Anionen-Komplexen wurden zu 1,718 (2) Å für V-O, 1,533 (3) Å für P-O und 1,681 (2) Å für As-O berechnet. Bei allen drei untersuchten Verbindungen wurde eine Verzerrung der Anionentetraeder beobachtet; die Winkel liegen in den Bereichen

Tabelle 1. Daten zu den Substanzen YVO₄, LuPO₄, LuAsO₄

	YVO ₄	LuPO ₄	LuAsO ₄
Raumgruppe	I ₄ /amd	I ₄ /amd	I ₄ /amd
Gitterkonstantanten (Å)	a = b = 7,120 ± 0,002 c = 6,289 ± 0,002	a = b = 6,792 ± 0,002 c = 5,955 ± 0,002	a = b = 6,949 ± 0,002 c = 6,227 ± 0,002
ρ (theoretisch) (g cm ⁻³)	4,27	6,56	6,97
ρ (experimentell) (g cm ⁻³)	4,49*	—	—
Z	4	4	4
λ(Ag Kα) (Å)	0,559363	0,559363	0,559363
μ (cm ⁻¹)	118	202	248
a', b', c' (mm)	2a' ≈ 2b' ≈ 0,33 2c' ≈ 0,35	2b' ≈ 2c' ≈ 0,13 2a' ≈ 0,15	2a' ≈ 2b' ≈ 0,15 2c' ≈ 0,17
Scangeschwindigkeit für θ-2θ Scan	1° per min	1° per min	1° per min
Scangeschw. für die Messung der Sauerstoffreflexe	—	0,125° per min	—
2θ-Messbereich	5–110°	5–110°	5–110°
2θ-Messbereich für Sauerstoffreflexe	—	10–80°	—
Anzahl der gem. Reflexe	ca. 5800	ca. 3000	ca. 4700
Anzahl der unabhäng. Reflexe	1102	749	1045
Anzahl der beobacht. Reflexe	920	650	665
Anzahl der (beobacht.) Sauerstoffreflexe	—	90 (30)	—

* Nach Broch (1933).

Tabelle 2. Parameterwerte am Ende der Verfeinerungen

Die Standardabweichungen sind jeweils in Klammern angegeben. Die thermischen Parameter beziehen sich auf den Ausdruck

$$\exp \{ - (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl) \} .$$

Die thermischen Parameter und ihre Standardabweichungen sind als 1000β_{ik} aufgeführt.

	YVO ₄		LuPO ₄		LuAsO ₄	
	y	z	y	z	y	z
Lageparameter O	0,4352 (0,0003)	0,2001 (0,0003)	0,4260 (0,0005)	0,2139 (0,0005)	0,4333 (0,0003)	0,1989 (0,0003)
Thermische Parameter Y, Lu	β ₁₁ 1,13 (0,03)	β ₃₃ 0,89 (0,06)	β ₁₁ 2,00 (0,03)	β ₃₃ 0,78 (0,04)	β ₁₁ 1,23 (0,01)	β ₃₃ 1,29 (0,02)
Thermische Parameter V, P, As	1,12 (0,07)	1,01 (0,13)	2,40 (0,16)	1,27 (0,29)	1,09 (0,03)	1,03 (0,05)
Thermische Parameter O	5,52 (0,32)	3,98 (0,31)	4,87 (0,45)	2,38 (0,42)	4,71 (0,28)	3,30 (0,27)
	β ₂₂ 2,82 (0,26)	β ₂₃ 0,55 (0,24)	β ₂₂ 3,38 (0,41)	β ₂₃ 0,39 (0,35)	β ₂₂ 2,03 (0,20)	β ₂₃ -0,78 (0,20)
R (ungewichtet)/R (gewichtet)	0,078 /	0,042	0,040 /	0,037	0,060 /	0,040

100,3–114,3° für O–V–O,
102,5–113,1° für O–P–O,
98,5–115,2° für O–As–O.

Die Standardabweichungen für diese Winkelwerte sind 0,1–0,2°. Unsere Ergebnisse bestätigen die von Baglio & Gashurov (1968) in YVO₄ gefundene Verzerrung des VO₄-Tetraeders und stimmen auch insgesamt mit den neuen Resultaten der Dy-, Tb-, Ho-, und Yb- Vanadate (Fuess & Kallel, 1972) gut überein, die mit Neutronen-Pulverdaten gewonnen wurden.

Wir danken Herrn Professor H. Wondratschek und Herrn Dr W. Urban für Anregungen und Diskussionen.

Literatur

AHMED, F. R. & HUBER, C. P. (1968). NRC Crystallographic Programs, Ottawa, Canada.

BAGLIO, J. A. & GASHUROV, G. (1968). *Acta Cryst.* **24**, 292–293.

BROCH, E. (1933). *Z. Phys. Chem. (B)*, **20**, 345–350.

BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.

CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.

FUESS, H. & KALLEL, A. (1972). *J. Solid. State Chem.* **5**, 11–14.

HINTZMANN, W., ECKER, E. & HOFFMANN, N. (1968). *Solid State Commun.* **6**, 441–445.

KRSTANOVIĆ, I. (1965). *Z. Kristallogr.* **121**, 315–316.

NEWMAN, D. J. (1971). *Advanc. Phys.* **20**, 197–256.

NEWMAN, D. J. & URBAN, W. (1972). *J. Phys. C*. Im Druck.
SCHWENDIMANN, G. & STRADA, M. (1934). *Gazz. Chim. Ital.* **64**, 662–674.

TOKONAMI, M. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 486.