

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 

© 2012 г. А. П. Дудка, Б. В. Милль\*

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: dudka@ns.crys.ras.ru

\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 19.07.2010 г.

Выполнено прецизионное рентгеноструктурное исследование кристалла  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  с использованием двух наборов данных, полученных на дифрактометре с двумерным CCD-детектором ( $a = 8.2776(2)$ ,  $c = 5.0415(1)$  Å, пр. гр.  $P321$ ,  $Z = 1$ ,  $R/wR = 0.78/0.69\%$ , 3645 независимых рефлексов). Структурной особенностью  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  является наличие двух смешанных катионных позиций, что сопровождается ангармоническим движением не только катионов, но и двух атомов кислорода, расположенных в общих позициях. Проведено сопоставление структур  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  и  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  и их электромеханических характеристик. В  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  большая протяженность Sr-полиэдра вдоль оси  $a$  по сравнению с  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  при меньшей величине параметра ячейки  $a$  коррелирует с соотношением значений пьезоэлектрического коэффициента  $d_{11}$ . Отсутствие термостабильных направлений в кристаллах  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  и  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  согласуется с отсутствием у них аномальной температурной зависимости диэлектрической постоянной  $\epsilon_{33}$ .

## ВВЕДЕНИЕ

$\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  (SGG) является представителем обширного класса пьезоэлектрических материалов семейства лангасита  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (структурный тип  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ , пр. гр.  $P321$ ,  $Z = 1$  [1]) [2]. Структурные, оптические, спектроскопические, лазерные и электромеханические характеристики кристаллов SGG приведены в [3]. Структура SGG уточнена в [3] ( $R = 6.5\%$ ) и [4] ( $R = 0.83\%$ ,  $\sin\theta/\lambda|_{\max} = 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Структуру типа  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  [5, 6] можно описать как смешанный каркас из кислородных тетраэдров двух сортов: мелких – с центральным атомом в позиции  $2d$  с симметрией 3, более крупных – позиции  $3f$  с симметрией 2 и октаэдров – позиция  $1a$  с симметрией 32. Координационный полиэдр самых крупных атомов, заселяющих пустоты каркаса (позиция  $3e$ , симметрия 2), имеет восемь кислородных вершин и может быть представлен искаженным томсоновским кубом. Далее атомы и полиэдры маркированы в соответствии с позицией центрального атома, например катион  $3e$ , тетраэдр  $3f$ . Структура слоистая – вдоль оси  $c$  тетраэдрические слои чередуются со слоями из октаэдров и крупных полиэдров – томсоновских кубов. Структура SGG разупорядочена, поскольку позиции  $1a$  и  $3f$  заселены смесью атомов Ga и Ge. Пример соединения с упорядоченной структурой –  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$ , в котором каждая позиция заселена одним сортом атомов.

В [7] начато систематическое прецизионное исследование структур кристаллов семейства лангасита с использованием данных высокого

разрешения, полученных при варьировании экспериментальных условий, целью которого является определение структурной обусловленности физических, в частности пьезоэлектрических свойств этих кристаллов.

Задачей данной работы является прецизионное изучение атомного строения SGG. Наибольшее внимание уделено получению атомных координат и параметров смещения атомов с учетом ангармонической составляющей [7, 8], значения которых воспроизводятся в повторных исследованиях. Проведено сравнение структур кристаллов SGG и  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  (STGS) [9], в которых крупные пустоты каркаса заселены атомами одного сорта – стронцием, тогда как составы каркасов сильно различаются, а также сопоставление некоторых их электромеханических характеристик.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прозрачные монокристаллы SGG массой более 200 г. ориентации [001] выращены методом Чохральского в атмосфере  $\text{O}_2$  [2]. Образец для дифракционного исследования был получен обкаткой, имел гладкую поверхность, был оптически прозрачным, а его форма немного отличалась от сферической (0.20–0.24 мм в диаметре). Были измерены два набора интенсивностей дифракционных отражений, полученных независимо от одного образца в разных ориентациях на дифрактометре Xcalibur S (Oxford Diffraction) с двумерным CCD-детектором. Из-за слабой светимости образца значительная часть рефлексов оказалась

**Таблица 1.** Условия эксперимента и характеристики уточнения структуры  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ 

Эксперимент	I	II
Визуальные размеры образца, мм	0.20(1)–0.24(1)	
Расчетные размеры образца, мм	0.205(1), 0.229(1), 0.233(1)   0.206(1), 0.228(1), 0.231(1)	
Пр. гр., $Z$	$P321, 1$	
$T$ , К	295	
$a$ , Å	8.27741(3)	8.27785(3)
$c$ , Å	5.04134(3)	5.04158(2)
$V$ , Å <sup>3</sup>	299.134(2)	299.180(2)
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	27.67	
Дифрактометр	Xcalibur S	
Излучение; $\lambda$ , Å	MoK $_{\alpha}$ ; 0.71073	
$\theta_{\text{max}}$ , град	71.8	71.8
Пределы $h, k, l$	$-22 \leq h \leq 21, -22 \leq k \leq 22, -12 \leq l \leq 13$	
Число измеренных рефлексов с $I > 0$	46255	49474
Число отбракованных одиночных рефлексов	8	1
Число отбракованных независимых рефлексов с $F^2 < 1.5\sigma(F^2)$	623	387
Число независимых рефлексов с $F^2 > 1.5\sigma(F^2)$	3378	3612
Избыточность	11.56	12.37
$\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$	0.063	0.043
$R1_{\text{ур}}(F^2)$ , %	2.50	2.33
$wR2_{\text{ур}}(F^2)$ , %	2.58	2.91
Число уточняемых параметров	96	96
$R1( F )$ , %	0.855	0.793
$wR2( F )$ , %	0.765	0.724
$S$	1.006	1.008
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}$ , э/Å <sup>3</sup>	+0.27, -0.22	+0.24, -0.37
Использованные программы	CrysAlis, ASTRA, JANA2006	

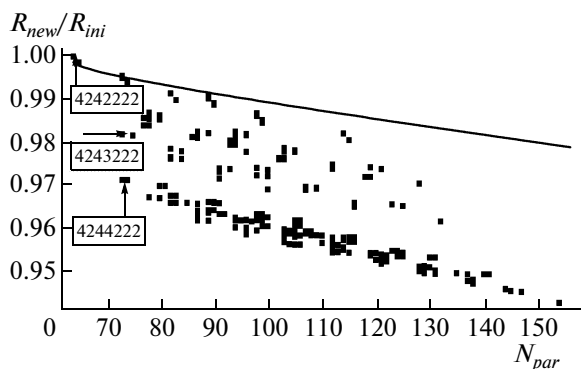
ниже порога  $I < 1.5 \sigma(I)$ . Детали сбора данных и уточнения структуры SGG приведены в табл. 1.<sup>1</sup>

Для обоих экспериментов достигнуто практически полное покрытие обратного пространства для использованного разрешения ( $\sin\theta/\lambda|_{\text{max}} \approx 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ ). Обработка данных повторяет подход [9], в котором использованы новые возможности программы ASTRA [10, 11]. Проведена коррекция на эффект теплового диффузного рассеяния по [12] с упругими константами [3]. Введена поправка на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов по [13]. Выполнено шкалирование CCD-данных [14]. Уточнены эффект экстинкции [15, 16] и вклад излучения с половинной длиной волны [17]. Окончательное уточнение модели выполнено по

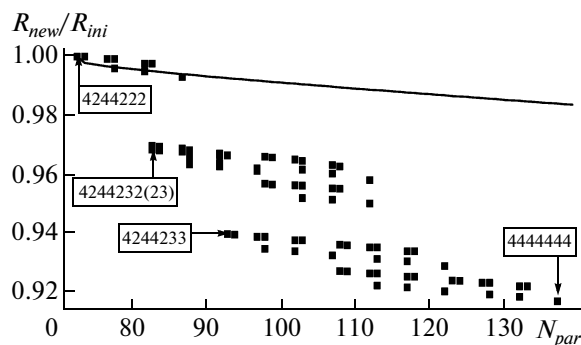
кросс-набору, полученному усреднением двух наборов данных [18]. Анализ атомных смещений проведен с помощью Эксперта ангармонических смещений (автоматизированный тест Гамильтона–Фишера [19]). Воспроизводимость параметров моделей, полученных в независимых уточнениях, проанализирована с помощью теста Абрахамса–Кива (график нормальной вероятности) [20].

Уточнение модели структуры SGG выполнено с использованием  $F^2$ , величины  $R$ -факторов по  $|F|$  получены пересчетом. Фриделевы пары не усреднялись, кривые атомного рассеяния взяты из [21]. По результатам уточнения исследованный кристалл имеет правую конфигурацию в терминологии [22]. Значения параметра Флэка [23] близки к нулю, т.е. кристалл монокристаллический. Значимость ангармонических моделей проверена построением функции плотности вероятности смещения ато-

<sup>1</sup> Информация об исследованной структуре депонирована в Банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 422291).



**Рис. 1.** Оценка значимости расширения ангармонической модели смещения катионов от 4-го до 6-го порядка с помощью Эксперта ангармонических смещений:  $N_{par}$  — число параметров модели,  $R_{new}/R_{ini}$  — отношение  $R$ -фактора расширенной модели к  $R$ -фактору начальной модели.



**Рис. 2.** Оценка значимости расширения ангармонической модели смещения анионов от 2-го до 4-го порядка с помощью Эксперта ангармонических смещений:  $N_{par}$  — число параметров модели,  $R_{new}/R_{ini}$  — отношение  $R$ -фактора расширенной модели к  $R$ -фактору начальной модели.

мов и построением разностных синтезов Фурье, для чего использована программа JANA 2006 [24].

Чередование циклов уточнений по отдельным наборам данных и по *кросс*-набору позволило расширить модель и оценить тонкие детали строения кристалла при контроле воспроизводимости и повышении относительной точности параметров. Это стало возможным, так как данные из *кросс*-набора обладают более высокой точностью, чем данные из непосредственно измеренных наборов. Такие данные позволяют уменьшить влияние систематических ошибок в измерениях и корреляции между параметрами на результаты уточнения [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поиск оптимальной модели проходил в несколько этапов. В [7] для  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  и  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$  была предложена модель, в которой смещения первого и третьего катионов в позициях  $3e$  и  $3f$  описаны тензором 4-го ранга, — такая модель маркируется как 4242222 [9]. Проверка показала, что эта модель статистически значима для SGG. При расширении модели Эксперт ангармонических смещений указывал на новые, более значимые модели (рис. 1, 2). График

нормальной вероятности с использованием результатов независимых уточнений по двум наборам данных, наоборот, служил фильтром: расширенная модель принималась либо отвергалась в зависимости от того, улучшалась или нет воспроизводимость результатов. Такой процесс сопровождался улучшением основных критериев исследования — воспроизводимости параметров,  $R$ -факторов усреднения и уточнения, “очищением” разностных синтезов Фурье (табл. 2). Для окончательной модели 4244233 был сформирован *кросс*-набор [18] и проведено заключительное тестирование результатов.

Выбранная модель является необходимой и достаточной для данных экспериментальных условий. Это очевидно из анализа рис. 1–3 и табл. 2. Хорошая воспроизводимость параметров наблюдается уже при использовании начальной модели 2222222. Но эта модель имеет невысокую относительную точность и заметные остаточные пики на разностном синтезе (табл. 2). Рассмотрим модели смещений катионов (рис. 1). Широкая верхняя полоса точек определяется моделями, в которых смещения атома  $\text{Ge}(2d)$  описаны тензором 3-го ранга. Наиболее значимой является модель 4244222 (левая нижняя точка). Ни для одного из катионов дальнейшее увеличение ранга ангармонического тензора до 5 или 6 не является

**Таблица 2.** Уточнение некоторых моделей строения  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  с использованием *кросс*-набора

Модель	$N_{par}$	$R1( F )$ , %	$wR2( F )$ , %	$S$	$\Delta\rho_{max}$ , $\text{э}/\text{Å}^3$	$\Delta\rho_{min}$ , $\text{э}/\text{Å}^3$	$E_o$ max	$E_t$ max
2222222	38	1.064	0.978	1.43	0.49	−0.70	2.56	2.41
4242222	64	0.866	0.766	1.12	0.33	−0.38	3.20	2.67
4244222	78	0.831	0.739	1.08	0.33	−0.26	3.33	2.73
4244233	94	0.781	0.692	1.00	0.24	−0.25	2.91	2.79

Примечание.  $N_{par}$  — число уточняемых параметров,  $E_o$  — экспериментальная ошибка,  $E_t$  — теоретическая ошибка.

значимым. Соответствующие точки уложены почти “параллельно” кривой Гамильтона–Фишера (рис. 1, нижняя полоса точек). График для расширения модели смещения анионов (рис. 2) оказывается более структурированным (две полосы точек ниже кривой Гамильтона–Фишера) и показывает высокую значимость ангармонической составляющей в смещениях двух атомов кислорода: O2(6g) и O3(6g).

Следует отметить, что заселенность смешанных позиций 1a и 3f определяется ненадежно вследствие соседства атомов Ga и Ge в таблице Менделеева: заселенность атомом Ge позиции 1a равна 0.87(2), 0.85(2) и 0.89(2) для экспериментов I, II и *кросс*-набора соответственно. Это согласуется с данными [4] и отражает явную тенденцию к заселению октаэдра меньшим по размеру ионом с большим зарядом, что было отмечено в [5].

Модель 4244233 (левая нижняя точка, рис. 2) кроме наибольшей статистической значимости показывает хорошую воспроизводимость: максимальное различие между параметрами моделей, полученными в отдельных уточнениях I и II, составляет  $2.91\sigma$  (рис. 3), что близко к максимальному теоретическому значению 2.79 [20]. При этом максимальное расхождение между позиционными параметрами составляет  $2.91\sigma$ , между диагональными гармоническими ADP –  $2.53\sigma$ , между ангармоническими ADP –  $2.44\sigma$ . Характеристики *кросс*-набора [18]: 3645 рефлексов, из которых 3339 рефлексов имеют пары в обоих исходных наборах, а остальные присутствуют только в одном из наборов; *R*-факторы усреднения  $R1_{\text{урп}}(F)/wR2_{\text{урп}}(F) = 0.795/0.838\%$ ; взаимный шкальный фактор (интерфактор)  $K = 0.99995$ ; шкальный фактор перехода к кинематической шкале  $k = 1.00016$ , 94 параметра,  $R1(F)/wR2(F) = 0.781/0.692\%$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = +0.24/-0.25 \text{ э}/\text{Å}^3$ .

Результаты [4] имеют высокую относительную точность:  $R1(F)/wR2(F) = 0.83/0.99\%$  для 1149 рефлексов,  $\sin\theta/\lambda|_{\text{max}} = 0.9 \text{ Å}^{-1}$ . Если в данном исследовании ограничить наборы по  $\sin\theta/\lambda|_{\text{max}} = 0.9 \text{ Å}^{-1}$ , то для 1208 рефлексов и модели [4] получим, например, для эксперимента I  $R1(F)/wR2(F) = 0.68/0.73\%$ . Различие координат между [4] и данным исследованием достигает  $6\sigma$ . Сдвиг координат в [4] вызван использованием данных невысокого разрешения, что было проанализировано в [7].

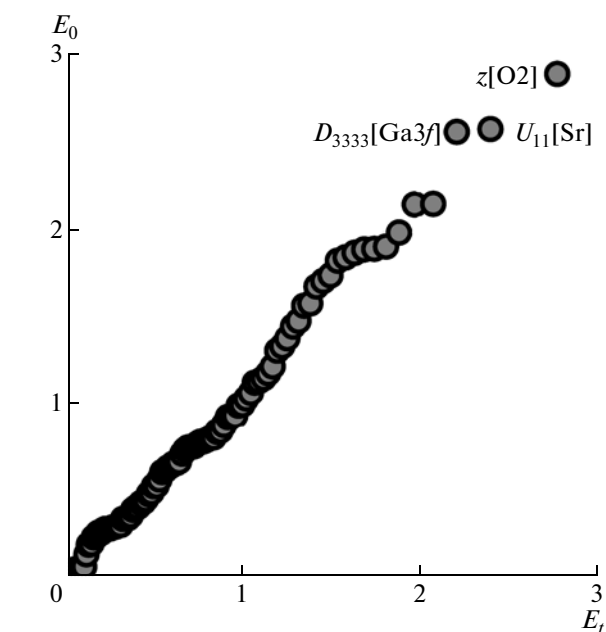


Рис. 3. Сравнение на графике нормальной вероятности моделей 4244233 для экспериментов I и II:  $E_t$  – теоретическая ошибка,  $E_0$  – экспериментальная ошибка.

Заключительные координаты базисных атомов и их параметры смещения для *кросс*-набора даны в табл. 3 и 4. Степень вытянутости тепловых эллипсоидов (эллипсоидальность) охарактеризована величиной  $\varepsilon = \sqrt{\{[(a-R)^2 + (b-R)^2 + (c-R)^2]/2\}}$ , где  $a, b, c$  – главные полуоси эллипсоида смещений, а  $R$  – радиус равнообъемной сферы (табл. 3). В

Таблица 3. Заселенности  $Q$ , координаты, эквивалентные тепловые параметры  $U_{\text{экв}}$  ( $\text{Å}^2$ ) и эллипсоидальность  $\varepsilon$  атомов в структуре  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

Атом	Позиция	Симметрия	$Q$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{экв}}$	$\varepsilon$
Sr	3e	2	1.0	0.42327(1)	0	0	0.01211(2)	0.0064
Ge1	1a	32	0.88(2)	0	0	0	0.01132(1)	0.0071
Ga1	1a	32	0.12(2)	0	0	0	0.01132(1)	0.0071
Ga2	3f	2	0.63(2)	0.76379(1)	0	1/2	0.01098(5)	0.0068
Ge2	3f	2	0.37(2)	0.76379(1)	0	1/2	0.01098(5)	0.0068
Ge3	2d	3	1.0	1/3	2/3	0.52041(3)	0.00999(2)	0.0055
O1	2d	3	1.0	1/3	2/3	0.18168(10)	0.01378(6)	0.0087
O2	6g	6	1.0	0.45941(8)	0.3006(1)	0.3318(1)	0.01605(8)	0.0111
O3	6g	6	1.0	0.21238(9)	0.0864(1)	0.7695(1)	0.01732(10)	0.0140

**Таблица 4.** Параметры анизотропных смещений атомов  $U_{ij}$  (Å<sup>2</sup>) в структуре Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

Атом	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Sr	0.01285(2)	0.01223(3)	0.01103(4)	0.00612(2)	0.00033(1)	0.00067(2)
Ge1	0.01283(2)	0.01283(2)	0.00831(3)	0.00642(1)	0	0
Ga1	0.01283(2)	0.01283(2)	0.00831(3)	0.00642(1)	0	0
Ga2	0.01157(4)	0.01150(9)	0.00985(4)	0.00575(5)	-0.00136(2)	-0.00272(4)
Ge2	0.01157(4)	0.01150(9)	0.00985(4)	0.00575(5)	-0.00136(2)	-0.00272(4)
Ge3	0.01059(3)	0.01059(3)	0.00880(4)	0.00529(5)	0	0
O1	0.01567(10)	0.01567(10)	0.0100(1)	0.00784(5)	0	0
O2	0.01210(9)	0.0222(1)	0.01352(9)	0.00833(9)	0.00067(8)	0.00395(9)
O3	0.0161(1)	0.0215(2)	0.0170(1)	0.0113(1)	0.00259(9)	0.0061(1)

**Таблица 5.** Межатомные расстояния (Å) в структуре Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

3e-полиэдр	1a-октаэдр		
Sr–O1 × 2	2.6367(1)	(Ga+Ge)–O3 × 6	1.9222(4)
O2 × 2	2.5975(7)	O3–O3 × 3**	2.633(1)
O2' × 2*	2.8869(8)	O3' × 6	2.652(1)
O3 × 2	2.4812(7)	O3'' × 3	2.943(1)
(Sr–O) <sub>ср</sub>	2.651	3f-тетраэдр	
O1–O2(O2') × 4	3.0420(7)	(Ga+Ge)–O2 × 2	1.852(1)
O2 × 2	3.7427(8)	O3 × 2	1.7830(7)
O3 × 2	3.270(1)	((Ga+Ge)–O) <sub>ср</sub>	1.818
O2–O2' × 2**	2.767(1)	O2–O2	2.839(1)
O2	4.047(1)	O3 × 2	2.842(1)
O2–O3 × 2	4.156(1)	O3' × 2	2.9273(8)
O2'–O3 × 2	3.0491(9)	O3–O3	3.262(1)
O3' × 2	3.4257(8)	2d-тетраэдр	
O3–O3**	2.633(1)	Ge–O1	1.7077(2)
		O2 × 3	1.7626(4)
		(Ge–O) <sub>ср</sub>	1.749
		O1–O2 × 3	2.9269(7)
		O2–O2' × 3**	2.767(1)

\* Преобразования симметрии: O2' ( $x - y, -y, -z$ ); O3' – ( $-x, -x + y, 1 - z$ ); O3'' ( $-x + y, -x, -1 + z$ ).

\*\* Общие ребра полиэдров.

**Таблица 6.** Объем ( $V$ ) и искажения полиэдров в структурах Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub>/Sr<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub>, охарактеризованные квадратичным удлинением  $\lambda$  (отн. ед.) и вариацией углов  $\sigma^2$  (град<sup>2</sup>) [30]

Полиэдр	$V, \text{Å}^3$	$\lambda$	$\sigma^2$
полиэдр 3e	30.34/31.06		
октаэдр 1a	9.33/10.32	1.010/1.006	34.3/19.8
тетраэдр 3f	2.94/3.12	1.032/1.021	143.1/91.6
тетраэдр 2d	2.71/2.22	1.009/1.006	40.4/29.5

табл. 5 приведены межатомные расстояния, в табл. 6 – объемы и искажения полиэдров.

#### СОПОСТАВЛЕНИЕ СТРУКТУР Sr<sub>3</sub>TaGa<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>14</sub> И Sr<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub>

Эксперименты с образцами SGG и STGS были проведены по заданиям, которые различались только экспозицией, причем время съемки SGG-II заметно больше времени съемки STGS (250 против 180 ч). Относительная точность результатов для SGG заметно хуже точности для STGS:  $R1(F)/wR2(F) = 0.590/0.524\%$ , 4004 независимых рефлексов, 90 параметров [9]. Отчасти это связано с более низкой светимостью кристалла SGG, которую можно оценить по отношению шум/сигнал  $\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$  (табл. 1). Неясно, почему SGG светит слабее (объемы образцов SGG и STGS близки – 0.00568 и 0.00614 мм<sup>3</sup> соответственно, структурные особенности также близки). Можно предположить, что из-за разупорядочения структуры SGG часть рассеянной энергии уходит по другому каналу, например переходит в диффузное рассеяние. Однако для других разупорядоченных кристаллов семейства лангасита получена достаточная светимость при аналогичных экспериментальных условиях. Разупорядочение структуры является одним из факторов, ухудшающих подгонку. Для большинства исследованных разупорядоченных кристаллов со структурой Ca<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>Ge<sub>4</sub>O<sub>14</sub> R-факторы уточнения хуже, чем для упорядоченных кристаллов.

Табл. 3 показывает, что анизотропия смещения (эллипсоидальность) атома 1a в SGG (0.0071) больше, чем в STGS (0.0048) [9]. Выше также эллипсоидальность смещений атомов в позициях 3f, 2d и 6g (O3); для атомов в остальных позициях она примерно одинакова. Отметим отличие графика Эксперта ангармонических смещений (рис. 2) от соответствующего графика для STGS [9], где значимыми являются ангармонические смещения для одного атома кислорода – O2(6g). Предположительно, наличие смешанных пози-

ций в SGG вызывает ангармонические смещения также атомов O3(6g), которые в упорядоченном STGS смещаются практически гармонически.

В [6] проведено геометрическое сопоставление структур  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  и  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ , обладающих близким (с учетом различия заселенностей позиций 1a и 3f) катионным заселением каркаса при заселении пустот каркаса различающимися по размеру ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r^{\text{VIII}} = 1.12$  и  $1.26 \text{ \AA}$  соответственно) [25].

Проведем аналогичное сопоставление структур SGG и STGS [9], содержащих в пустотах каркаса (позиция 3e) одни и те же ионы ( $\text{Sr}^{2+}$ ) при существенном различии в катионном составе каркаса. Представляется любопытным проследить, как подстраивается каркас к ионам  $\text{Sr}^{2+}$ . При переходе от SGG к STGS наблюдаются заметные смещения атомов: Sr(3e) по оси *a* на  $0.058 \text{ \AA}$  в направлении от начала координат, (Ga)(3f) на  $-0.125 \text{ \AA}$  по оси 2 в противоположном направлении, (Si)(2d) на  $0.096$  и O1(2d) на  $0.206 \text{ \AA}$  по оси 3 от базисной плоскости. Смещения атомов O2(6g) и O3(6g) составляют  $0.150$  и  $0.110 \text{ \AA}$  соответственно.

Параметры ячейки и их отношение в SGG меньше, чем в STGS ( $c/a = 0.6091$  и  $0.6125$  соответственно). Изменение  $c/a$  отвечает определенным изменениям в ближайшем окружении иона  $\text{Sr}^{2+}$ . В SGG, несмотря на меньшую по сравнению с STGS величину параметра *a*, протяженность полиэдра 3e по оси *a* (оси 2) увеличена на  $0.123 \text{ \AA}$  и уменьшена по направлениям, близким к [210] и [001] [6], на  $0.037$  и  $0.125 \text{ \AA}$  соответственно. Это, в частности, приводит к переориентации главной оси эллипсоида тепловых колебаний атома Sr от направлению, перпендикулярного оси *a* в STGS, к направлению вдоль оси *a* в SGG, при этом соотношение  $U_{11}/U_{22}$  меняется на 17%.

Центральный ион полиэдра 3e заметно смещен по оси *a* от короткого ребра O3–O3, общего с октаэдром 1a, к длинному ребру O2–O2. Расстояния от атома Sr до середин ребер O3–O3 и O2–O2, пересекающих ось *a* под прямым углом, и их отношения составляют в SGG  $2.103$ ,  $1.629 \text{ \AA}$  и  $1.291$ , в STGS  $2.113$ ,  $1.495 \text{ \AA}$  и  $1.413$  соответственно. Величина относительного смещения атома Sr к ребру O2–O2 в SGG и STGS коррелирует с суммой зарядов атомов 3e и 1a ( $5.86$  в SGG против  $7.0$  в STGS). Углы O2–Sr–O2 и O3–Sr–O3 составляют  $102.2^\circ$  и  $64.2^\circ$  в SGG,  $108.2^\circ$  и  $65.4^\circ$  в STGS. В STGS  $(\text{Sr–O})_{\text{cp}}$  на  $0.03 \text{ \AA}$  превышает аналогичное расстояние в SGG и на  $0.04 \text{ \AA}$  сумму радиусов ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  [25]. Большинство расстояний Sr–O, O–O и объем полиэдра  $[\text{SrO}_8]$  в SGG меньше, чем в STGS (табл. 5, 6) в соответствии с различием параметров ячейки.

Конфигурация каркаса определяется размерами и валентностью заселяющих его катионов и

особенно размером крупного катиона. Все расстояния в октаэдре 1a в SGG меньше, чем в STGS, поскольку позицию 1a занимают более мелкие ионы. Как и в STGS, октаэдр в SGG растянут вдоль оси *c*. Аналогично полиэдру 3e, центральный атом тетраэдра 3f заметно смещен по оси 2 к длинному ребру O3–O3, но в противоположном направлении. Расстояние от атома 3f до середин ребер O2–O2 и O3–O3, нормальных оси 2, и их отношение составляют  $1.190$ ,  $0.719 \text{ \AA}$  и  $1.655$  в SGG, против  $1.141$ ,  $0.794 \text{ \AA}$  и  $1.436$  в STGS соответственно. Относительное смещение атома 3f к ребру O3–O3 в SGG существенно больше, чем в STGS. Протяженность тетраэдра 3f по оси 2 в SGG ( $1.909 \text{ \AA}$ ) меньше, чем в STGS ( $1.935 \text{ \AA}$ ), что отвечает различию размеров ионов в позиции и степени сжатия тетраэдра по оси 2 – в SGG оно сильнее, чем в STGS. Тетраэдр 2d в SGG слабее смещен, чем в STGS, по оси 3 от базисной плоскости из-за укорачивания по оси 3 полиэдров 3e, имеющих общие ребра O2–O2 с тетраэдром. Расстояния Si–O в STGS – типичные для силикатов. Различие в соотношении длин ребер тетраэдра (O1–O2)/(O2–O2) в SGG ( $1.047$ ) и STGS ( $1.060$ ), вероятно, свидетельствует о растяжении коротких ребер (O2–O2) тетраэдра  $[\text{SiO}_4]$  в STGS, обобщенных с полиэдрами 3e, заселенными крупными ионами  $\text{Sr}^{2+}$ . Искажения всех полиэдров каркаса в SGG немного больше, чем в STGS, при меньшем разбросе размеров и валентностей заселяющих их ионов. Из полиэдров каркаса наиболее искажен тетраэдр 3f, искажения октаэдра 1a и тетраэдра 2d невелики (табл. 6).

## О ВЛИЯНИИ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА НЕКОТОРЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

Основной вклад в пьезоактивность при сжатии кристалла по оси *a* (оси 2) вносит смещение крупного катиона 3e [6]. Чем большую возможность для смещения вдоль оси 2 в полиэдре 3e имеет катион, тем большая абсолютная величина пьезоэлектрического коэффициента  $d_{11}$  ожидается. В SGG протяженность полиэдра 3e вдоль оси 2 на  $0.123 \text{ \AA}$  больше, чем в STGS. Это коррелирует с измеренными значениями  $d_{11}$  для SGG  $-9.41$  [3],  $-6.43$  [26] и  $-7.41$  [27]  $\text{pCn}^{-1}$  против  $-4.90 \text{ pCn}^{-1}$  [28] для STGS. Известна тенденция роста  $d_{11}$  с увеличением параметра ячейки *a* [2]. В SGG параметр *a* на  $0.025 \text{ \AA}$  меньше, чем в STGS, в то время как  $d_{11}$  больше. По-видимому, протяженность полиэдра 3e вдоль оси 2, а не значение параметра *a* следует рассматривать в сравниваемых кристаллах как главную структурную характеристику, коррелирующую с величиной  $d_{11}$ .

Следует также отметить, что в обоих кристаллах отсутствуют направления с аномальной температурной зависимостью скоростей распространения

акустических волн, ответственные за проявление термостабильности. Это коррелирует с отсутствием у SGG и STGS аномального температурного поведения диэлектрической постоянной  $\epsilon_{33}$ , возрастающей при понижении температуры у таких кристаллов семейства лангасита, как  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{Nd}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Ta}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ , обладающих термостабильностью [2, 29]. Скорости распространения акустических волн связаны со значениями упругих, пьезоэлектрических и диэлектрических констант, зависящих от температуры. Можно предположить, что одной из причин возникновения в кристаллах семейства лангасита направлений с аномальной температурной зависимостью скоростей распространения акустических волн является аномальное температурное поведение диэлектрической постоянной  $\epsilon_{33}$ . Интересно было бы проанализировать соответствующие аналитические выражения, что, возможно, позволило бы объяснить природу возникновения термостабильности в кристаллах семейства лангасита. Непонятен механизм изменения характера температурной зависимости  $\epsilon_{33}$  при изменении размера катиона в позиции 3e. Термостабильность отсутствует у кристаллов, содержащих в позиции 3e крупные ионы  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ( $r^{\text{VIII}} = 1.26, 1.42$  и  $1.29 \text{ \AA}$  соответственно), и присутствует у кристаллов с ионами среднего размера  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ( $r^{\text{VIII}} = 1.16, 1.11$  и  $1.12 \text{ \AA}$  соответственно) в этой позиции.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прецизионное рентгеноструктурное исследование SGG привело к результатам высокой относительной точности ( $R1(|F|)/wR2(|F|) = 0.78/0.69\%$ ,  $\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}} = +0.24/-0.25 \text{ \AA}^3$ ) при высокой степени воспроизводимости (различие между 94 параметрами моделей, полученных по двум наборам экспериментальных данных, не превышает  $3\sigma$ ). Высокое качество исследования обусловлено использованием экспериментальных данных высокого разрешения ( $\sin\theta/\lambda|_{\text{max}} \approx 1.33 \text{ \AA}^{-1}$ ), коррекцией систематических ошибок в данных и объединением данных от двух экспериментов. Структурной особенностью SGG является наличие двух смешанных катионных позиций, что сопровождается ангармоническим движением катионов в позициях 3e, 3f, 2d и двух атомов кислорода, расположенных в общих позициях. В SGG при меньшем параметре ячейки  $a$  по сравнению с STGS протяженность Sr-полиэдра вдоль оси 2 больше, что коррелирует с увеличением пьезоэлектрического коэффициента  $d_{11}$ . Отсутствие термостабильных направлений в кристаллах  $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  и  $\text{Sr}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$  коррелирует с отсутствием у них аномальной температурной зависимости диэлектрической постоянной  $\epsilon_{33}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 09-02-00444-а и 08-02-91302-ИНД а), а также Ведущих научных школ (грант № НШ-4034.2010.5).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белоконева Е.Л., Белов Н.В. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. № 6. С. 1363.
2. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V. // Proc. 2000 IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA. P. 133.
3. Kaminskii A.A., Belokoneva E.L., Mill B.V. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1984. V. 86. P. 345.
4. Молчанов В.Н., Максимов Б.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. № 4. С. 244.
5. Белоконева Е.Л., Стефанович С.Ю., Писаревский Ю.В. и др. // Журн. неорганической химии. 2000. Т. 45. № 11. С. 1786.
6. Милль Б.В., Клименкова А.А., Максимов Б.А. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 520. № 5. С. 841.
7. Дудка А.П., Милль Б.В., Писаревский Ю.В. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 599.
8. Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Милль Б.В. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 813.
9. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 478.
10. Дудка А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 163.
11. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
12. Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 4. С. 818.
13. Дудка А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
14. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
15. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
16. Le Page Y., Gabe E.J. // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. P. 254.
17. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 27.
18. Дудка А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
19. Hamilton W. C. // Acta Cryst. 1965. V. 18. 502.
20. Abrahams S.C., Keve E.T. // Acta Cryst. A. 1971. V. 27. P. 157.
21. Su Z., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1998. V. 54. P. 646.
22. Молчанов В.Н., Максимов Б.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2001. Т. 74. № 4. С. 244.
23. Flack H.D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 876.
24. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // JANA2006. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
25. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751.
26. Kochurikhin V.V., Kumatoriya M., Shimamura K. et al. // J. Cryst. Growth. 1997. V. 181. P. 452.
27. Wu A., Xu J., Zhou J., Shen H. // Bull. Mater. Sci. 2007. V. 30. P. 101.
28. Yu F.P., Yuan D.R., Zhang S.J. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. P. 085112.
29. Giordano V., Kersale Y., Boy J.-J. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 2545.
30. Robinson K., Gibbs J.V., Ribbe P.H. // Science. 1971. V. 172. P. 567.