

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.07; 541.18.053; 548.313.2

Посвящается памяти В.Н. Молчанова

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ
 $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ И ИХ УПОРЯДОЧЕНИЕ. 7. МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ
КЛАСТЕРНОЙ МОДЕЛИ $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ
УПОРЯДОЧЕННОЙ ФАЗЫ ($R = Lu$)

© 2012 г. Е. А. Сульянова, И. А. Верин, Б. П. Соколев

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: sulyanova@gmail.com

Поступила в редакцию 10.08.2010 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследованы монокристаллы $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($x = 0.095, 0.189$) нестехиометрической фазы, кристаллизующейся в структурном типе CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Предложена методика построения кластерной модели $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ на основе тонких особенностей строения стехиометрического соединения $Sr_4Lu_3F_{17}$ с производной от флюорита структуры (одна из упорядоченных фаз в системе SrF_2-LuF_3). Описание строения твердых растворов $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ базируется на октаэдро-кубической конфигурации кластера дефектов $\{M_{14-n}R_nF_{64+n}\}$. Использование структурных данных по смещениям катионов и анионов в упорядоченной фазе $Sr_4Lu_3F_{17}$ (по отношению к неискаженной флюоритовой структуре) позволяет идентифицировать деформации кристаллической решетки разупорядоченной (нестехиометрической) фазы $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$.

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа продолжает цикл публикаций [1–6], посвященных получению монокристаллов флюоритовых нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La-Lu, Y$) и упорядоченных фаз $Sr_mR_nF_{2m+3n}$ ($R = Gd-Lu, Y$), изучению и интерпретации тонкой атомной структуры этих фаз, выявлению связи дефектного строения с некоторыми структурно-чувствительными свойствами нестехиометрических кристаллов (ионной проводимостью, механическими, оптическими и др.).

Согласно представлениям о строении нестехиометрических флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, где $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; R – редкоземельные элементы (РЗЭ), дефекты флюоритовой структуры (вакансии в позициях фтора, междуузельные ионы фтора и катионы R^{3+}) группируются в кластеры [7–11]. К 1991 г. было предложено около 30 конфигураций кластеров структурных дефектов в нестехиометрических флюоритах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, обзор которых приведен в [12].

В упорядоченных фазах кластеры являются элементарными структурными единицами. Первой упорядоченной фазой, структура которой была определена, стал минерал твейтит идеализированного состава $Ca_{14}Y_5F_{43}$ (26.3 мол. % YF_3) [13–15]. Структурной единицей твейтита является октаэдрический (по расположению катионов) кластер $\{M_6F_{37}\}$ (рис. 1). Его катионный состав неоднороден и наряду с пятью атомами РЗЭ содержит один атом Ca^{2+} (кристаллохимическая формула

$\{[CaY_5]F_{37}\}$). Он построен из шести квадратных антипризм MF_8 , соединенных общими вершинами вокруг центра – аниона фтора. Такой кластер включает междуузельные ионы фтора, катионы R^{3+} , заменившие катионы M^{2+} , и анионные вакансии. Кластер $\{R_6F_{37}\}$ включает не все координационные полиэдры, изменившиеся по сравнению с базовой структурой флюорита. Он является “редкоземельным ядром” более крупного образования, предложенного [16] и названного суперкластером. В нем кластер $\{R_6F_{37}\}$ дополняется восемью полиэдрами M^{2+} с некубическим по фтору окружением. В упорядоченных фазах $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Y, Yb$) [17] был впервые установлен чисто редкоземельный суперкластер $\{Ba_8R_6F_{69}\}$, построенный из шести одношапочных квадратных антипризм $[RF_9]$ и восьми 10-вершинников $[BaF_{10}]$. В центре кластера образуется кубооктаэдр $\{F_{12}\}$, в котором расположен еще один ион фтора, статистически распределенный по шести кристаллографическим позициям.

Наименование “суперкластер” представлялось неудачным, так как не отражало принятый принцип называть кластеры по расположению входящих в их состав катионов. Поэтому предложено [18] называть его октаэдро-кубическим кластером (ОКК), поскольку он представляет комбинацию октаэдра (расположение 6 R^{3+}) и куба (расположение 8 M^{2+} с некубической координацией) – рис. 1.

Вторым типом кластера стал тетраэдрический кластер $\{R_4F_{26}\}$ (ТК), предложенный в [19]. Упо-

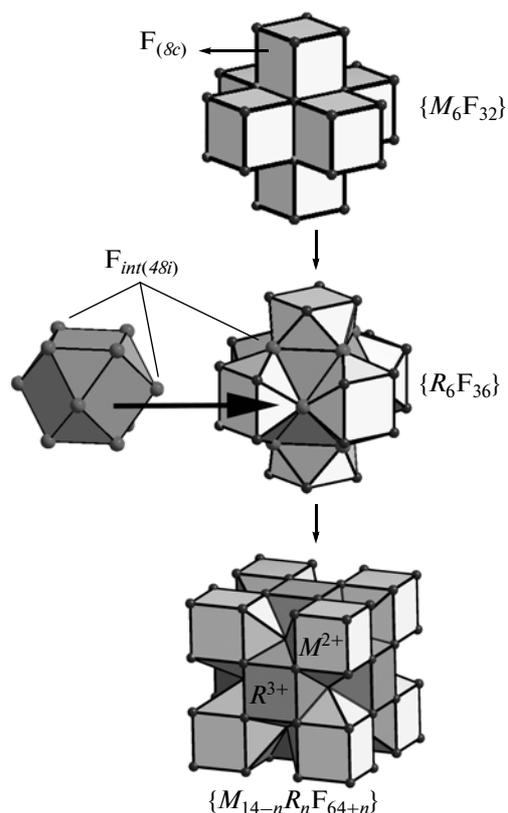


Рис. 1. Октаэдро-кубический кластер $\{M_{14-n}R_nF_{64+n}\}$ в твердых растворах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$.

рядоченные фазы на основе ТК в системах MF_2-RF_3 пока не обнаружены. Поэтому образование ТК в разупорядоченных флюоритовых фазах $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ остается под вопросом.

Изменения дефектной структуры фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$; R – РЗЭ) в первую очередь обусловлены вариациями соотношений ионных радиусов матричного (M^{2+}) и примесного (R^{3+}) катионов. Для фиксированного матричного катиона M^{2+} отношение определяется ионным радиусом R^{3+} .

В ряду RF_3 ($R = La - Lu, Y, Sc$) ионные радиусы уменьшаются от La^{3+} к Lu^{3+} (эффект лантаноидного сжатия) и далее к Sc^{3+} . В результате наблюдается последовательная морфотропная смена структурных типов: $LaF_3 \rightarrow \beta-YF_3 \rightarrow \alpha-UO_3 \rightarrow ReO_3$. Повышение температуры “размывает” морфотропную смену структуры с одного на несколько RF_3 . Согласно морфотропии, ряд из 17 RF_3 делится на четыре группы [20, 21]. Соединения RF_3 первой группы ($R = La-Nd$) принадлежат структурному типу тисонита (LaF_3). Соединения RF_3 второй группы ($R = Sm-Gd$) диморфны: высокотемпературная форма – тип тисонита (LaF_3), низкотемпературная – ромбического

$\beta-YF_3$. Соединения третьей группы – ($R = Tb-No$) кристаллизуются из расплава в структурном типе ромбического $\beta-YF_3$, сохраняя его во всем интервале температур. Четвертая группа состоит из диморфных RF_3 ($R = Er-Lu$): высокотемпературная форма имеет тип $\alpha-UO_3$, низкотемпературная – ромбического $\beta-YF_3$. Ион Y^{3+} по величине радиуса занимает положение между No^{3+} и Er^{3+} , и YF_3 относят к четвертой морфотропной группе. Пятой группе принадлежит ScF_3 (тип ReO_3 во всем интервале температур).

Параметры решетки флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (за редким исключением) подчиняются правилу Вегарда: $a = a_0 + kx$, где a_0 – параметр решетки MF_2 , x – мольная доля RF_3 . Для $M = Ca, Cd$ $k > 0$ для всех R . Для $M = Ba, Pb$ (кроме $R = La$) $k < 0$ для всех R .

Твердые растворы $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ уникальны с точки зрения кристаллохимии. Коэффициент k в законе Вегарда для этих фаз [22] меняет знак при “движении” по ряду РЗЭ. Для $R = La, Ce, Pr$ $k > 0$. Для $R = Sm-Lu, Y$ $k < 0$. У фазы $Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$ параметр решетки остается постоянным во всей области гомогенности (0–50 мол. % NdF_3). Это означает, что сжатие решетки при замене катионов Sr^{2+} на Nd^{3+} полностью компенсирует увеличение объема при внедрении дополнительных анионов фтора в пустоты структуры. В ряду $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ коэффициент k также меняет знак при переходе от $R = La$ к Ce . Но полной объемной компенсации, как в ряду $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$, в $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$ не наблюдается.

Такое поведение концентрационных зависимостей параметра ячейки в $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ коррелирует со сменой типа структурных дефектов по ряду РЗЭ. В [23, 24] нейтронографически в кристаллах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ с РЗЭ начала (La) и конца ряда РЗЭ (Lu) обнаружены радикально различающиеся типы структурных дефектов. В $Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ междоузельные ионы фтора найдены в позиции $32f$, а в $Sr_{0.84}Lu_{0.16}F_{2.16}$ – в позиции $48i$. Изменений в катионном мотиве обеих структур не обнаружено. Из этого следует, что в кристаллах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ на неизвестном пока участке ряда РЗЭ происходит резкое изменение дефектной структуры. На основании результатов уточнения структуры [23, 24] предложены кластерные модели строения: для $Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ – тетраэдрическая конфигурация кластера, для $Sr_{0.84}Lu_{0.16}F_{2.16}$ – октаэдрическая. На этом изучение дефектного строения фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ было надолго приостановлено.

Детализация кристаллохимических причин смены типа структурных дефектов в семействе нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ позволит охарактеризовать структурно-химический механизм объемного наноструктурирования широко

распространенных и практически важных многокомпонентных кристаллов со структурным типом CaF_2 .

Нестехиометрические флюоритовые фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ термодинамически устойчивы в области высоких температур, но сохраняются в метастабильном состоянии при охлаждении. При достаточно длительном отжиге в них протекают процессы упорядочения структурных дефектов. В результате образуются соединения определенного состава $M_mR_nF_{2m+3n}$ с производной от типа флюорита структурой.

В системах SrF_2-RF_3 установлены три типа искажений решетки флюорита при образовании упорядоченных фаз: тетрагональное (в Sr_2RF_7), кубическое (в $Sr_{17}R_{10}F_{64}$) и тригональное (в $Sr_9R_5F_{33}$, $Sr_8R_5F_{31}$ и $Sr_4R_3F_{17}$). Таким образом, в системах SrF_2-RF_3 образуются пять типов упорядоченных фаз с различными искажениями исходной флюоритовой структуры. При стехиометрическом составе таких фаз кластеры дефектов выступают в них в качестве строительных блоков. Ни одна из систем MF_2-RF_3 ($M = Ca, Ba, Cd, Pb$) не имеет столь большого набора упорядоченных фаз различного состава и типа искажения, как системы SrF_2-RF_3 .

Благоприятным обстоятельством для изучения строения упорядоченных фаз в системах SrF_2-RF_3 являются относительно высокие температуры их распада, благодаря чему некоторые из них можно получить как отжигом закаленных монокристаллов, так и высокотемпературным твердофазным синтезом. В системе SrF_2-YbF_3 кубическая упорядоченная фаза ($Sr_{17}Yb_{10}F_{64}$), а в системе SrF_2-LuF_3 тригональная ($Sr_4Lu_3F_{17}$) находятся в равновесии с расплавом.

Это обстоятельство было использовано для получения кристаллов $Sr_4Lu_3F_{17}$ из расплава эквивалентного состава [1], на которых изучена структура первой упорядоченной фазы в системах SrF_2-RF_3 [2]. Установлено, что в $Sr_4Lu_3F_{17}$ элементарной структурной единицей является ОКК.

Изучение дефектной структуры нестехиометрических флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ прошло через несколько этапов. На *первом* решалась задача локализации междоузельных ионов фтора F_{int} , компенсирующих разницу зарядов M^{2+} и R^{3+} . Нахождение части из них в междоузлиях было доказательством образования анионных группировок и способа размещения F_{int} .

Второй этап исследований ознаменовался выделением дефектов структуры в катион-анионные группировки – кластеры.

Третий этап связан с уточнением координат разнородных катионов (Ba^{2+} и R^{3+}) в фазах $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Er, Tm, Yb, Lu, 0.1 < x < 0.3$) [25,

26]. Было обнаружено смещение только Ba^{2+} из позиции $4a$, аналогичное по масштабу и направлению смещения, которое наблюдается в упорядоченных фазах $Ba_4R_3F_{17}$ [17].

В настоящей работе перейдем к *четвертому этапу* – построению кластерной модели разупорядоченных фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и уточнению катионного состава образующихся в них кластеров на основе структуры упорядоченных фаз $M_mR_nF_{2m+3n}$ с производной от флюорита структурой. Для реализации этой задачи требуются прецизионные структурные данные. Исследования дефектной структуры нестехиометрических флюоритовых фаз начаты под руководством В.Н. Молчанова, заложившего методические основы прецизионного рентгеновского дифракционного эксперимента применительно к неупорядоченным флюоритовым фазам $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, которые позволяют выявить более тонкие детали их дефектной структуры и перейти на новый этап исследования их дефектного строения.

Такой подход к структурному анализу неупорядоченных фаз реализован в настоящей работе для кристаллов двух нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ различного состава ($x = 0.095, 0.189$). Для обоснования кластерной модели строения этих фаз использовались полученные ранее [2] данные по упорядоченной фазе $Sr_4Lu_3F_{17}$ (соответствует $x = 0.428$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристаллы $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($x = 0.095, 0.189$) выращены из расплава методом Бриджмена в атмосфере гелия и продуктов пиролиза тетрафторэтилена. Из средней части кристаллической були, имеющей диаметр 10 и длину 30 мм, перпендикулярно направлению роста были вырезаны диски толщиной 2 мм. Методика роста, морфология кристаллов и их препарирование описаны в [1]. Для рентгеноструктурного анализа отбирались оптически однородные участки, которые обкатывались в сферы. Параметры дифракционного эксперимента для каждого кристалла приведены в табл. 1.

Анализ дифракционных экспериментов от обоих монокристаллов не выявил отклонений от кубической симметрии. На основании полученных данных принадлежность исследуемых кристаллов к структурному типу CaF_2 не вызывала сомнений, и дальнейшее уточнение структуры проводилось в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$.

Уточнение структуры $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ проводилось с использованием программы JANA2006 [27]. В процессе уточнения в экспериментальный массив интенсивностей вводилась поправка на изотропную экстинкцию в приближении Беккера–Коппенса [28] (I тип, угловое распределение

Таблица 1. Параметры дифракционного эксперимента

Химическая формула	$\text{Sr}_{0.905}\text{Lu}_{0.095}\text{F}_{2.095}$	$\text{Sr}_{0.811}\text{Lu}_{0.189}\text{F}_{2.189}$
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $Fm\bar{3}m, 4$	
* $a, \text{Å}$	5.7672(5)	5.7347(5)
$V, \text{Å}^3$	191.82	188.60
$D_x, \text{г/см}^3$	4.7164	5.1303
Излучение, $\lambda, \text{Å}$	MoK α , 0.71073	
$\mu, \text{мм}^{-1}$	30.087	32.725
$T, \text{К}$	295	
Размер (диаметр сферы), мм	0.100	0.156
Дифрактометр	CAD-4 Enraf Nonius	
Тип сканирования	$\omega/2\theta$	
Учет поглощения, T_{\min}, T_{\max}	0.1566, 0.2189	0.0675, 0.1355
$\theta_{\max}, \text{град}$	75.79	72.16
Пределы h, k, l	-15 $\leq h \leq 15$, -15 $\leq k \leq 15$, -15 $\leq l \leq 15$	
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{\text{int}}/c I > 3\sigma(I)$ (N_2)	3960/137, 0.0294/137	5893/130, 0.0258/130
Метод уточнения	МНК по F^2	
Число уточняемых параметров	17	16
Весовая схема	$1/[\sigma^2(I) + (0.0045I)^2]$	
wR по N_2	0.0138	0.0149
R по N_2	0.0051	0.0058
S	1.00	1.00
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, \text{э/Å}^3$	0.23/-0.30	0.22/-0.29
Программы	JANA2006	

* Параметр ячейки рассчитан по рентгенограмме порошка [1].

блоков мозаики по закону Лорентца). При уточнении ангармонических компонентов тензора тепловых колебаний атомов $F_{(8c)}$ в кристалле с $x = 0.189$ использовалось разложение температурного множителя в ряд Грама–Шарлье [29] до третьего порядка. МНК проводили по F^2 с использованием атомных кривых рассеяния [29].

При уточнении структуры состав кристаллов рассчитывался из параметров ячейки, полученных по рентгенограмме порошка [1].

Разностные синтезы электронной плотности для $\text{Sr}_{0.905}\text{Lu}_{0.095}\text{F}_{2.095}$ и $\text{Sr}_{0.811}\text{Lu}_{0.189}\text{F}_{2.189}$ в плоскости (110) показаны на рис. 2а, 3а соответственно. Синтезы построены после вычитания катионов (Sr^{2+} , Lu^{3+}), для которых задана смешанная кривая рассеяния, и анионов в основной позиции ($F_{(8c)}$). Уточнена заселенность позиции основных ионов фтора $F_{(8c)}$. На синтезах имеется остаточная электронная плотность вокруг позиции, занимаемой катионами, свидетельствующая об их частичном упорядочении.

Основная трудность при уточнении структур разупорядоченных флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ заключается в невозможности *определения направлений смещений катионов* из идеальных позиций флюоритовой структуры. В настоящем цикле работ получены [2] структурные данные упорядоченной фазы $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ для того, чтобы использовать их в качестве основы для модели дефектного строения твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$. Фаза $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ является сверхструктурой на базе флюорита с тригонально искаженным структурным мотивом. Предлагаем использовать информацию о деформации флюоритовой кристаллической решетки при упорядочении катионов в фазе $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ для определения направлений смещений катионов в неупорядоченной фазе $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$.

Элементарная структурная единица в $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ — ОКК $[\text{Sr}_8\{\text{Lu}_6\text{F}_{36+1}\}\text{F}_{32+1}]$, состоящий из октаэдрической $\{\text{Lu}_6\text{F}_{36+1}\}$ и кубической $[\text{Sr}_8\text{F}_{32+1}]$ частей. Деформация катионной подрешетки упорядоченной фазы $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ рассчитана [2] относительно

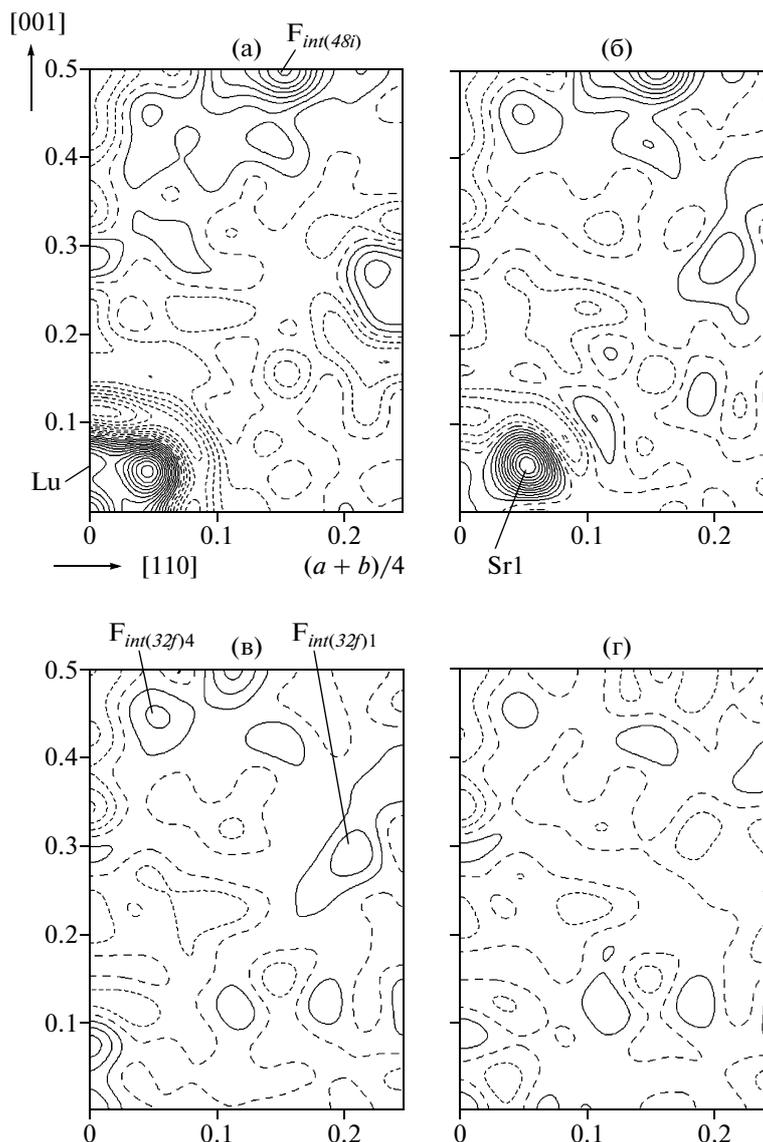


Рис. 2. Разностные синтезы электронной плотности в плоскости (110) для $Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$. Вычтены ионы в позиции $4a$ (Sr, Lu) и $F_{(8c)}$ (а), Lu смещен в позицию $24e$ (б), добавлен Sr1, удален $F_{int(48i)1}$ (в), удалены все атомы структуры (г). Шаг изолиний 0.1 э/Å^3 (а, б, г), 0.05 э/Å^3 (в). Сплошные линии – положительная электронная плотность, пунктир – отрицательная, широкий пунктир – нулевой уровень. Координатная сетка приведена в долях элементарной ячейки.

но гипотетической неискаженной (флюоритовой) фазы с параметром ячейки $a_{ид} = \sqrt[3]{V_{эя}}$, полученным из объема элементарной ячейки $Sr_4Lu_3F_{17}$. Из данных по структуре $Sr_4Lu_3F_{17}$ [2] следует, что по отношению к флюоритовому мотиву в катионной подрешетке $Sr_4Lu_3F_{17}$ все Lu^{3+} смещаются вдоль оси 4-го порядка по направлению от центра ОКК, а часть Sr^{2+} , возле которых отсутствуют фторы в кубических пустотах, – вдоль оси 3-го порядка к центру ОКК.

Следует отметить, что на фазовой диаграмме SrF_2-LuF_3 между составом $Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$ и

$Sr_4Lu_3F_{17}$ ($x = 0.428$) присутствуют еще четыре упорядоченные фазы, структура которых неизвестна. Ближайшей по составу к исследуемому кристаллу упорядоченной фазой является Sr_2LuF_7 ($x = 0.333$) с тетрагональным искажением флюоритовой решетки. Вероятность получения монокристаллов упорядоченной фазы такого состава, пригодных для структурного исследования, невелика из-за низкой температуры образования такой фазы. Поэтому использование структуры кристаллов $Sr_4Lu_3F_{17}$ для построения кластерных моделей флюоритовых фаз $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ с $x \leq 0.189$ можно рассматривать как вынужденное

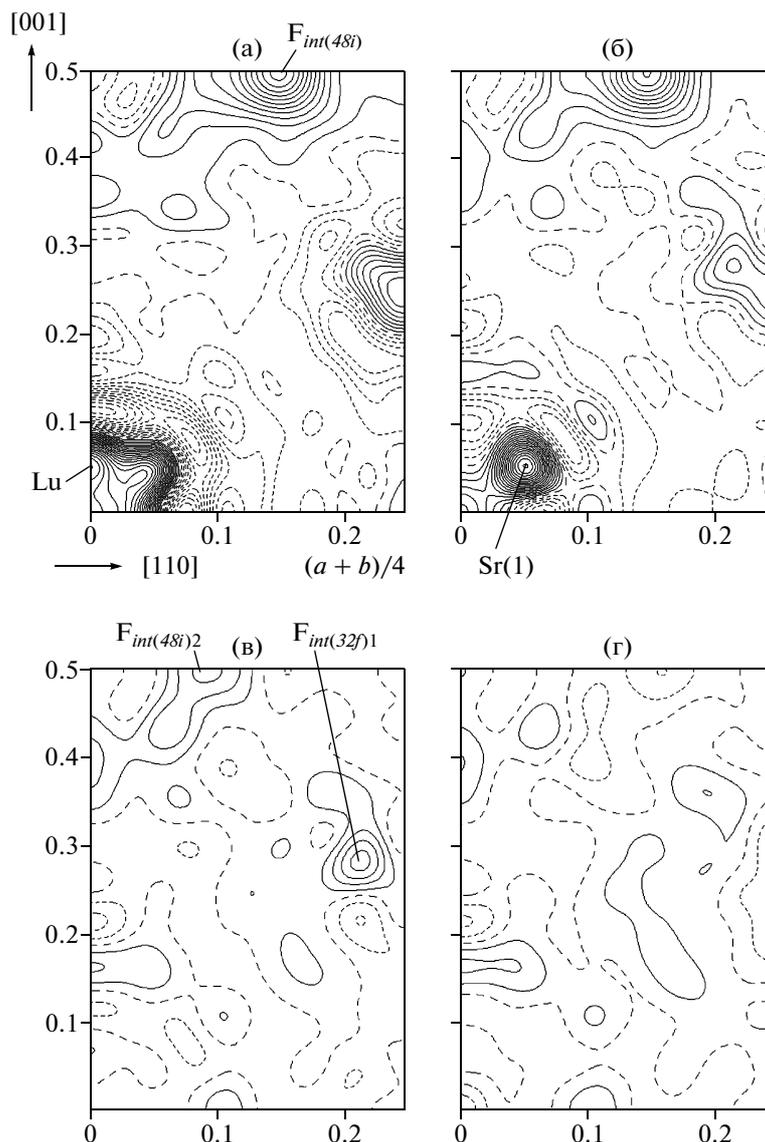


Рис. 3. Разностные синтезы электронной плотности в плоскости (110) для $\text{Sr}_{0.811}\text{Lu}_{0.189}\text{F}_{2.189}$. Вычтены ионы в позиции $4a$ (Sr, Lu) и $F_{(8c)}$ (а), Lu смещен в позицию $24e$ (б), добавлен Sr1, удален $F_{int(48i)1}$ (в), удалены все атомы структуры (г). Шаг изолиний $0.1 \text{ э/}\text{\AA}^3$ (а, б, г), $0.05 \text{ э/}\text{\AA}^3$ (в). Сплошные линии – положительная электронная плотность, пунктир – отрицательная, широкий пунктир – нулевой уровень. Координатная сетка приведена в долях элементарной ячейки.

(только этот состав кристаллизуется из расплава) приближение. Дальнейший прогресс в получении кристаллов упорядоченных фаз, пригодных для структурного анализа, может внести коррективы в кластерные модели неупорядоченных флюоритовых фаз.

В $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ впервые среди всех изученных на данный момент кристаллов $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ обнаружены одновременно два смещения катионов – одно вдоль оси 4-го порядка и другое вдоль оси 3-го порядка. Эти смещения оказались аналогичными таковым в упорядоченной фазе $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$.

Опираясь на строение упорядоченной фазы, все катионы Lu^{3+} в $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ были смещены вдоль оси 4-го порядка в позицию $24e$. Разностные синтезы электронной плотности, построенные после уточнения этой модели, показаны на рис. 26, 36. Оставшаяся электронная плотность в позиции $32f$ вблизи позиции катиона принадлежит смещенным вдоль оси 3 катионам Sr1, а плотность в позиции $48i$ – междуузельным ионам фтора $F_{int(48i)}$.

В упорядоченной фазе $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ в ОКК входят шесть катионов Lu^{3+} . Катионный состав ОКК в неупорядоченной фазе неизвестен. В общем слу-

чае он может быть любым, в том числе и нецелочисленным, благодаря одновременному присутствию в кристалле кластеров разного состава.

При отсутствии смещений катиона R^{3+} их количество в ОКК можно рассчитать только из заселенности позиции $F_{int(48i)}$:

$$q_R = 12 \times 4x / (\sum Q_{F_{int(48i)}}),$$

где x — мольная доля RF_3 . Точность такого расчета не высока по причине низкой точности определения заселенности позиции $F_{int(48i)}$. При наличии в структуре $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ смещения R^{3+} появляется возможность уточнить катионный состав кластера из заселенности занимаемой ими позиции. А именно, задать для смещенной позиции смешанную кривую рассеяния [R^{3+} , M^{2+}] и использовать метод последовательных приближений для уточнения состава позиции [R^{3+} , M^{2+}] и заселенности $F_{int(48i)}$ одновременно.

Далее в уточнение были введены ионы $F_{int(48i)}$. Из полученной заселенности $F_{int(48i)}$ рассчитано количество катионов Lu^{3+} в ОКК. На основании рассчитанного катионного состава ОКК часть катионов Sr3 смещена в позицию 24e, и для [Lu, Sr3] задана смешанная кривая рассеяния.

Таким образом, на следующем этапе уточнения структуры $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ были заданы катионы Sr1 и [Lu, Sr3]. Все катионы Sr^{2+} , включая оставшиеся в основной позиции 4a Sr2, связаны уравнением согласно химическому составу кристалла. В уточнении участвовали фторы $F_{int(48i)}$. Дальнейшее уточнение катионного состава ОКК проводили методом последовательных приближений. Задавалась заселенность позиции, занимаемой Sr3, уточнялась заселенность позиции $F_{int(48i)}$, из которой заново рассчитывалась заселенность Sr3 и т.д. Критерием окончания уточнения являлось отсутствие изменения заселенности $F_{int(48i)}$ при очередной итерации уточнения. Разностные синтезы электронной плотности, построенные после уточнения этой модели, показаны на рис. 2в, 3в.

В структуре $Sr_4Lu_3F_{17}$ вдоль оси 3-го порядка к центру ОКК смещаются лишь два катиона Sr^{2+} , в ближайшем окружении которых отсутствуют фторы в центрах куба. Если причиной смещения Sr^{2+} в $Sr_4Lu_3F_{17}$ является анион в позиции $F_{int(48i)}$, логично предположить, что в неупорядоченной фазе в позицию 32f должны смещаться все восемь катионов Sr^{2+} , поскольку в их ближайшем окружении таких анионов нет.

Вариант уточнения структуры с фиксированной заселенностью позиции, занимаемой катионами Sr1, соответствующей $8 \cdot Q(Lu)/6$, отвергнут по причине высокого фактора расходимости. При использовании метода последовательных при-

ближений уточнялась, в том числе, и заселенность позиции Sr1.

Оставшиеся на разностных синтезах рис. 2в, 3в максимумы электронной плотности в двух позициях 32f и одной 48i принадлежат междоузельным ионам фтора. В обоих кристаллах присутствует электронная плотность около позиции $F_{(8c)}$, которая принадлежит сместившимся из своих позиций (релаксировавшим $F_{(8c)} \rightarrow F_{int(32f)1}$) анионам фтора $F_{int(32f)1}$. Характер распределения электронной плотности на разностном синтезе $Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$ (рис. 3в) около позиции $F_{(8c)}$ показывает отклонение тепловых колебаний атома $F_{(8c)}$ от гармонического закона.

Остаточная электронная плотность, наблюдаемая на синтезе для обоих кристаллов (рис. 2в, 3в) вблизи позиции, занимаемой анионами $F_{int(48i)}$, может свидетельствовать либо об анизотропии тепловых колебаний данных анионов, либо о расщеплении занимаемой ими позиции. Уточнение структуры с учетом анизотропии тепловых колебаний данного аниона не привело к устранению остаточной электронной плотности в этой позиции. Дальнейшее уточнение проводили с учетом расщепления позиции фтора $F_{int(48i)}$. Две новые позиции обозначены как $F_{int(48i)1}(x_1, x_1, 0.5)$ и $F_{int(48i)2}(x_2, x_2, 0.5)$; $x_1 > x_2$. В случае $Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$ введение в уточнение $F_{int(48i)2}$ не устранило полностью электронную плотность ни в позиции 48i ($F_{int(48i)2}$), ни в позиции 32f ($F_{int(32f)4}$). Устранить эти два максимума на синтезе для $Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$ удалось введением в уточнение анионов $F_{int(32f)4}$. Электронная плотность на синтезе для $Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$ в позиции 32f вблизи центра кубической пустоты (рис. 3в) является следствием перекрытия пиков $F_{int(48i)2}$ и устраняется при введении в уточнение анионов $F_{int(48i)2}$.

На последнем этапе уточнения суммарное количество анионов зафиксировано в соответствии с составом образцов на уровне 8.380 и 8.756 атомов на ячейку для $Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$ и $Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$ соответственно. Нулевые синтезы электронной плотности показаны на рис. 2г и 3г.

Координатные и тепловые параметры атомов для $Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$ и $Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$ приведены в табл. 2 и 3 соответственно. Стандартные отклонения рассчитаны при уточнении каждого параметра отдельно.

Межатомные расстояния в $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ представлены в табл. 4. Расстояние $F_{(8c)} - F_{int(32f)1}$ соответствует величине смещения (релаксации) аниона из основной позиции 8c.

Таблица 2. Координатные и тепловые параметры атомов для $\text{Sr}_{0.905}\text{Lu}_{0.095}\text{F}_{2.095}$

Атом	Позиция	Заселенность*	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{Изо}}(B_{\text{Экв}})$
Sr1	32f	0.013(3)	0.033(3)	0.033(3)	0.033(3)	0.77(9)
Sr2	4a	0.782	0	0	0	0.64(2)
Lu, Sr3	24e	0.016, 0.003(1)	0.0290(2)	0	0	0.44(2)
$F_{(8c)}$	8c	0.8560	1/4	1/4	1/4	1.04(2)
$F_{\text{int}(32f)1}$	32f	0.017(1)	0.290(4)	0.290(4)	0.290(4)	2.5(4)
$F_{\text{int}(32f)4}$	32f	0.0023(18)	0.44(1)	0.44(1)	0.44(1)	1.1(7)
$F_{\text{int}(48i)1}$	48i	0.019(5)	0.151(3)	0.151(3)	1/2	2.2(2)

* Заселенность Sr2 рассчитана по формуле: $Q_{\text{Sr}2} = 3.62 - Q_{\text{Sr}1} - Q_{\text{Sr}3}$; заселенность $F_{(8c)}$ – по формуле: $Q_{F_{(8c)}} = 8.38 - Q_{F_{\text{int}(32f)1}} - Q_{F_{\text{int}(48i)1}} - Q_{F_{\text{int}(32f)4}}$.

Таблица 3. Координатные и тепловые ($B_{\text{Экв}}$) параметры атомов для $\text{Sr}_{0.811}\text{Lu}_{0.189}\text{F}_{2.189}$

Атом	Позиция	Заселенность*	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{Изо}}(B_{\text{Экв}})$
Sr1	32f	0.0094(5)	0.0387(4)	0.0387(4)	0.0387(4)	0.62(5)
Sr2	4a	0.6458	0	0	0	0.746(2)
Lu, Sr3	24e	0.0315, 0.015(1)	0.0290(3)	0	0	0.84(2)
** $F_{(8c)}$	8c	0.8161	1/4	1/4	1/4	1.336(2)
$F_{\text{int}(48i)1}$	48i	0.0309(7)	0.155(2)	0.155(2)	1/2	1.7(1)
$F_{\text{int}(48i)2}$	48i	0.0155(7)	0.107(6)	0.107(6)	1/2	2.5(4)

* Заселенность Sr2 рассчитана по формуле: $Q_{\text{Sr}2} = 3.244 - Q_{\text{Sr}1} - Q_{\text{Sr}3}$; заселенность $F_{(8c)}$ – по формуле: $Q_{F_{(8c)}} = 8.756 - Q_{F_{\text{int}(48i)1}} - Q_{F_{\text{int}(48i)2}}$.

** $B_{11} = 1.02(2) \times 10^{-2}$, $C_{123} = 0.9(2) \times 10^{-3}$.

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$

Предшествующей работой по изучению дефектной структуры флюоритовых фаз из семейства $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ было нейтронно-дифракционное исследование кристаллов $\text{Sr}_{0.84}\text{Lu}_{0.16}\text{F}_{2.16}$ [24]. Экспериментальные возможности, имевшиеся более 20 лет тому назад, не позволили выявить тонкие особенности кристаллической структуры, в частности абсолютно не выявили деформацию катионной подрешетки.

Изучение изменений в катионном мотиве $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ началось с работ [30, 31], в которых в кристалле $\text{Ba}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ впервые зафиксировано смещение катиона вдоль оси 3-го порядка. Авторы предложили сместить в позицию 32f все катионы Yb^{3+} . Модель строения твердого раствора $\text{Ba}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{F}_{2.2}$ не предлагалась. Позже аналогичные смещения наблюдались в катионном мотиве $\text{Cd}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{F}_{2.1}$ [32].

Изучение изменений по ряду РЗЭ-смещений в катионном мотиве в неупорядоченных флюоритовых фазах выполнено на кристаллах $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ с

$R = \text{Tm-Lu}$ [25, 26]. В этих фазах также были зафиксированы смещения в катионном мотиве, нарастающие с ростом атомного номера РЗЭ. Авторы [25, 26] предложили кластерную модель строения разупорядоченных фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и использовали для ее построения структуру упорядоченной фазы $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ ($R = \text{Y, Yb}$). В результате такого подхода в позицию 32f смещена часть катионов Ba^{2+} .

Отсутствие смещения R^{3+} в $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{Tm-Lu}$) не позволило [25, 26] уточнить катионный состав ОКК для этих кристаллов. Структура $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($R = \text{Tm-Lu}$) уточнена с фиксированным составом ОКК [$\text{Ba}_8\text{R}_6\text{F}_{68-69}$]. Однако количество R^{3+} в ОКК в кристаллах $\text{Ba}_{0.75}\text{Er}_{0.25}\text{F}_{2.25}$ и $\text{Ba}_{0.818}\text{Lu}_{0.182}\text{F}_{2.182}$, рассчитанное из заселенности $F_{\text{int}(48i)}$ [25, 26], составляет 9.3 и 8.4 соответственно, а отношение числа фторов $F_{\text{int}(48i)}$ к числу вакансий в позиции $F_{(8c)}$ в этих образцах значительно превышает 1.5. Это означает, что полученные экспериментальные данные не позволяют подтвердить наличие ОКК, предложенно-

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) в $Sr_4Lu_3F_{17}$ и $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($x = 0.095, 0.189$)

Атом		Соединение			
		$Sr_4Lu_3F_{17}$	$Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$	$Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$	
Sr1	$F_{(8c)}$	3 × 2.4922, 1 × 2.4934, 3 × 2.4971	3 × 2.408(19) 3 × 2.625(19) 1 × 2.826(19)	3 × 2.38(2) 3 × 2.64(2) 1 × 2.87(2)	
	$F_{int(48i)1}$	3 × 2.8274	3 × 2.86(2)	3 × 2.81(2)	
Sr2	$F_{int(48i)2}$			2.70(2)	
	$F_{(8c)}$	2.4693 2.4838 2.5164 2.5578 2.5621 2.5735 2.5765	8 × 2.4972	8 × 2.4831	
	$F_{int(48i)1}$		3 × 3.137(9)	3 × 3.130(5)	
	$F_{int(48i)2}$	2.9251		3 × 2.995(14)	
	[Lu, Sr3]	$F_{(8c)}$	2.2475 2.2914 2.2998 2.3290	4 × 2.40(3)	4 × 2.39(4)
		$F_{int(48i)1}$	2.2103 2.2337	4 × 2.26(4)	4 × 2.24(3)
		$F_{int(48i)2}$	2.2029 2.2061		4 × 2.39(5)
$F_{int(48i)1}$	$F_{int(48i)1}$	6 × 2.7853	2.84(2)	2.800(13)	
	$F_{int(48i)2}$	6 × 2.8599/6 × 2.8720		3.01(4)	
	$F_{int(32f)4}$	2.37(8)/2.36(3) 2.90(7)/2.91(5) 3.39(8)/3.33(3)	3 × 2.37(9) 6 × 2.91(9) 3 × 3.36(9)		
$F_{int(48i)2}$	$F_{int(48i)2}$	6 × 2.8805		3.19(5)	
$F_{(8c)}$	$F_{int(32f)1}$		0.39(9)		

го в [25, 26] для описания дефектной структуры $Ba_{0.75}Er_{0.25}F_{2.25}$ и $Ba_{0.818}Lu_{0.182}F_{2.182}$.

Несмотря на различие кристаллических матриц (SrF_2 и BaF_2), структуры упорядоченных фаз $Sr_4Lu_3F_{17}$ [2] и $Ba_4(Y,Yb)_3F_{17}$ [17] идентичны. И в $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Y, Yb$), и в $Sr_4Lu_3F_{17}$ относительно бездефектной флюоритовой фазы (с параметром $a_{ид}$, рассчитанным из объема элементарной ячейки $M_4R_3F_{17}$) смещены как M^{2+} , так и R^{3+} . Исходя из этого и данных настоящей работы, можно ожидать, что и в $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ должны быть смещения катионов обоих сортов. Однако смещения R^{3+} в цитированных выше работах зафиксировать не удалось. Это может быть связано с рядом причин, одна из которых — недостаточный объем экспериментальных данных, по которым проводили уточнение структуры.

При наличии в структуре $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ смещения R^{3+} катионный состав ОКК можно уточнить из заселенности занимаемой ими позиции. Выяв-

ление такого смещения требует прецизионного дифракционного эксперимента. Для выполнения поставленной задачи проведено измерение интегральных интенсивностей для $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($x = 0.095, 0.189$) в полной сфере обратного пространства до $\sin\theta/\lambda = 1.35$. В результате в $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ удалось зафиксировать одновременно оба смещения из идеальной флюоритовой позиции катиона.

Полученное в результате уточнения отношение количества междоузельных анионов $F_{int(48i)}$ к числу вакансий в основном анионном мотиве $\sum Q(F_{int(48i)})/[8 - Q(F_{(8c)}) - Q(F_{int(32f)1})]$ составляет 1.5 для обоих исследуемых кристаллов $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$. Такое соотношение получается при образовании кубооктаэдрического анионного ядра $\{F_{12}\}$ ОКК. В нем 12 анионов $F_{int(48i)}$ располагаются на месте восьми удаленных из ячейки анионов $F_{(8c)}$.

На основе результатов уточнения структуры $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ предлагаем кластерную модель

Таблица 5. Состав ОКК (в атомах на кластер) в $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($x = 0.095, 0.189$)

Атом	Соединение	
	$Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$	$Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$
Lu	5.00	4.05
Sr1	5.33	1.59
Sr2	2.67	6.41
Sr3	1.05	1.95
$F_{(8c)}$	48.84	56
$F_{int(48i)1}$	12	7.98
$F_{int(48i)2}$		4.02
$F_{int(32f)4}$	0.97	
$F_{int(32f)1}$	7.16	

строения этих кристаллов. При уточнении структуры неупорядоченных фаз $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ опирались на структурные данные упорядоченной фазы $Sr_4Lu_3F_{17}$, которая содержит в качестве основной структурной единицы ОКК. Этот же кластер (рис. 1) образуется и в неупорядоченных фазах $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$.

Вокруг кубооктаэдрического анионного ядра $\{F_{12}\}$ кластера располагается шесть катионов с координационным числом (КЧ) 8 и восемь катионов с КЧ = 10. Согласно принципу локальной компенсации заряда, вокруг анионной группировки $\{F_{12}\}$ располагаются все примесные катионы Lu^{3+} . Они статистически занимают координационные полиэдры с меньшим КЧ – шесть томпсоновских кубов, оставшуюся часть которых (не занятую Lu^{3+}) занимают катионы Sr3. Конфигурация дефектного кластера такова, что в его составе оказываются катионы Sr1 с анионным окружением (КЧ = 10), отличающимся от такового в структуре SrF_2 . В $Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$ дополнительный анион фтора $F_{int(32f)4}$ располагается внутри кубооктаэдрического анионного ядра кластера. Расстояния $F_{int(32f)4}-F_{int(48i)}$ (табл. 4) в разупорядоченной фазе $Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$ совпадают с таковыми для $Sr_4Lu_3F_{17}$.

Таким образом, состав ОКК выражается кристаллохимической формулой $\{M_{14-n}[R_nF_{36}(F_{n-4})]F_{32}\}$. Квадратными скобками выделена октаэдрическая часть, за пределы квадратных скобок вынесена кубическая часть ОКК. В общем виде кристаллохимическую формулу ОКК можно записать как $\{M_{14-n}R_nF_{64+n}\}$. Если $n > 4$, в структуре присутствует дополнительный анион фтора внутри кубооктаэдрического ядра ОКК и (или) в центре кубической пустоты за его пределами. Анион фтора за пределами ОКК располагается непосредственно вблизи кластера, а именно: входит во вторую координационную сферу одного из входя-

щих в состав ОКК катионов Sr^{2+} . Поэтому включаем его в кластер. Отрицательное значение коэффициента $(n - 4)$ при $n < 4$ означает присутствие вакансий в основном анионном мотиве за пределами ОКК.

В табл. 5 представлен рассчитанный из заселенностей позиций, занимаемых катионами Sr3 и анионами $F_{int(48i)}$, состав ОКК. Расчет проведен по следующим формулам:

$$m = 12 / (\sum Q_{F_{int(48i)}});$$

$$q_{Lu} = m \times 4x;$$

$$q_{Sr1} = q_{Lu} Q_{Sr1} / Q_{Lu};$$

$$q_{Sr3} = 6 - Q_{Lu};$$

$$q_{Sr2} = 8 - q_{Sr1};$$

$$q_{F_{int(32f)4}} = m Q_{F_{int(32f)4}};$$

$$q_{F_{int(32f)1}} = m Q_{F_{int(32f)1}},$$

где m – количество ячеек, приходящееся на один ОКК; q – количество соответствующих атомов в ОКК; Q – заселенность позиций.

В твердых растворах $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$, как и в упорядоченной фазе $Sr_4Lu_3F_{17}$, катионы Lu смещены по направлению от центра ОКК в позицию $24e$, а катионы Sr1 – в позицию $32f$ по направлению к центру ОКК. В табл. 6 представлены величины относительных деформаций кристаллической решетки твердых растворов $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ и упорядоченной фазы $Sr_4Lu_3F_{17}$. Деформация упорядоченной фазы рассчитана [2] на основе идеального кубического твердого раствора с параметром ячейки $a_{ид}$, определенным из объема элементарной ячейки $Sr_4Lu_3F_{17}$. Значения относительных деформаций кристаллической решетки $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ (табл. 6) выше, чем в упорядоченной фазе $Sr_4Lu_3F_{17}$, поскольку кристаллы флюоритовой фазы, получающиеся из расплава и неподвергнутые термической обработке, находятся в неравновесном состоянии.

Таким образом, сопоставление деформаций катионной и анионной подрешеток разупорядоченной ($Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$) и упорядоченной ($Sr_4Lu_3F_{17}$) фаз свидетельствует в пользу образования в первой из них ОКК. Кластеры дефектов располагаются в твердом растворе случайным образом, благодаря чему его симметрия остается кубической. Образование упорядоченной фазы $Sr_4Lu_3F_{17}$ сопровождается дальнейшей деформацией кристаллической решетки и понижением симметрии до тригональной.

Релаксация анионной подрешетки вокруг ОКК в разупорядоченной фазе $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ возникает по причине выравнивания межатомных расстояний (табл. 4) при деформации кристаллической решетки, обусловленной образованием ОКК.

Таблица 6. Искажения катонной подрешетки флюорита в твердых растворах $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($x = 0.095, 0.189$)

Соединение	$Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$	$Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$	$Sr_4Lu_3F_{17}$
$a_{ид} = 2Lu_{ид,1}, \text{ \AA}$	5.7672(5)	5.7347(5)	5.6646*
$x_{ид}, \text{ мол. \%}$	9.5	18.9	52.5*
$Sr_{ид,1} = (a_{ид} \sqrt{3})/2, \text{ \AA}$	4.9945	4.9664	4.9056
$Sr_{ид,2} = Lu_{ид,2} = (a_{ид} \sqrt{2})/2, \text{ \AA}$	4.0780	4.0551	4.0056
$Sr_{ид,3} = Lu_{ид,3} = (a_{ид} \sqrt{3})/3, \text{ \AA}$	3.3297	3.3109	3.2706
$[(Sr_{1-x} - Sr_{ид,1}) / Sr_{ид,1}] \times 10^2$	-6.6	-7.74	-5.4176
$[(Lu_{1-x} - Lu_{ид,1}) / Lu_{ид,1}] \times 10^2$	5.8	5.8	3.4756
$[(Lu_{2-x} - Lu_{ид,2}) / Lu_{ид,2}] \times 10^2$			4.2276
$[(Lu_{3-x} - Lu_{ид,3}) / Lu_{ид,3}] \times 10^2$			1.9486

* Деформация $Sr_4Lu_3F_{17}$ рассчитана [2] на основе идеального кубического твердого раствора с параметром ячейки $a_{ид}$, полученным из объема элементарной ячейки $Sr_4Lu_3F_{17}$.

В настоящей работе уточнение структуры проведено по данным прецизионного рентгеновского дифракционного эксперимента, точность которого позволила детально описать сложное (кластерное) строение нестехиометрических наноструктурированных кристаллов $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$.

В $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ обнаружено смещение и Sr^{2+} в позицию Sr1, и Lu^{3+} одновременно. Наряду с этим установлено наличие несмещенного Sr^{2+} в позиции Sr2, часть которого входит в ОКК. Оставшаяся часть Sr2 в количестве, превышающем в несколько раз суммарное число Sr^{2+} , входящего в кластер, принадлежит искаженной матрице SrF_2 . Следовательно, было зафиксировано одновременное присутствие в кристалле областей, деформация которых идентична таковой в упорядоченной фазе, и недеформированных объемов, в которых таких смещений нет (искаженная матрица SrF_2). Это новое доказательство методом рентгеноструктурного анализа принадлежности данных кристаллов к наноструктурированным [33].

ВЫВОДЫ

Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение нестехиометрических флюоритовых фаз $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ ($x = 0.095, 0.189$) и установлена их принадлежность к структурному типу флюорита.

В обоих исследованных кристаллах $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ обнаружены вакансии в основной анионной позиции 8с и междуузельные ионы фтора в позиции $48i - F_{int(48i)}$. Отношение количества фторов $F_{int(48i)}$ к числу вакансий составляет приблизительно 1.5, что соответствует образованию кубооктаэдрических анионных группировок $\{F_{12}\}$, составляющих анионное ядро ОКК. В $Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$ впервые среди всех изученных на данный момент $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ обнаружено расщепление позиции,

занимаемой междуузельными анионами фтора группировки $\{F_{12}\} - F_{int(48i)}$.

Для описания строения твердых растворов $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ предложена октаэдро-кубическая конфигурация кластера дефектов $\{M_{14-n}R_nF_{64+n}\}$, в основу которой положены структурные данные упорядоченной фазы $Sr_4Lu_3F_{17}$.

В $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ впервые среди всех изученных на данный момент флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ обнаружены одновременно два смещения катионов – вдоль оси 4-го и 3-го порядка. Согласно структуре $Sr_4Lu_3F_{17}$, катионы Lu^{3+} в $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ смещены вдоль оси 4-го порядка по направлению от центра ОКК, часть катионов Sr^{2+} – вдоль оси 3-го порядка к центру ОКК. Полученные при уточнении межатомные расстояния и относительные деформации кристаллической решетки в разупорядоченных фазах $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ соответствуют таковым в упорядоченной фазе $Sr_4Lu_3F_{17}$. По-видимому, даже при большой разнице в составах неупорядоченной и упорядоченной фаз возможна экстраполяция тонких особенностей строения последней на флюоритовые фазы.

Показано, что наличие смещения катионов обоих сортов (Sr^{2+} и Lu^{3+}) позволяет более точно определить катионный состав ОКК в нестехиометрической фазе $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$.

Четвертый этап исследований дефектного строения нестехиометрических флюоритов, начинающийся настоящей работой, характеризуется получением дополнительной информации о кластерной структуре неупорядоченных фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ в результате исследования смещений катионов и анионов (относительно идеального флюоритового положения) в упорядоченных фазах $Sr_mR_nF_{2m+3n}$.

Данные о кристаллической структуре $Sr_{0.905}Lu_{0.095}F_{2.095}$ и $Sr_{0.811}Lu_{0.189}F_{2.189}$ депонированы в банке данных неорганических соединений (ICSD № 421988 и 421989 соответственно).

Авторы выражают благодарность А.М. Голубеву за обсуждение результатов и Д.Н. Каримову за получение образцов для исследования.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07–02–01145-а), программы фундаментальных исследований Российской академии наук Тема III.8 ОФН РАН “Устройства и материалы фотоники и оптика наноструктурированных материалов”, государственных контрактов № 02.523.12.3007 и № 02.518.11.7029, а также гранта Президента РФ по поддержке научных школ РФ (№ НШ – 65636.2010.2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соболев Б.П., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 129.
2. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554.
3. Глушкова Т.М., Каримов Д.Н., Кривандина Е.А. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 642.
4. Федоров В.А., Каримов Д.Н., Комарькова О.Н. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 1. С. 1225.
5. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Сульянова Е.А. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 702.
6. Грязнов М.Ю., Шотин С., Чувильдеев В.Н. и др. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. .
7. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Cooper M.J. // J. Phys. C. 1971. V. 4. № 18. P. 3107.
8. Corish J., Catlow C.R.A., Jacobs P.W.M., Ong S.H. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. № 10. P. 6425.
9. Bendall P.J., Catlow C.R.A., Corish J., Jacobs P.W.M. // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. № 2. P. 159.
10. Hull S., Wilson C.C. // J. Solid State Chem. 1992. V. 100. № 1. P. 101.
11. Hofmann M., Hull S., McIntyre G.J., Wilson C.C. // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. № 4. P. 845.
12. Fedorov P.P. // Butll. Soc. Cat. Cien. 1991. V. 12. № 2. P. 349.
13. Bevan D.J.M., Greis O., Strahle J. // Acta Cryst. A. 1980. V. 36. № 6. P. 889.
14. Bevan D.J.M., Strahle J., Greis O. // J. Solid State Chem. 1982. V. 44. № 1. P. 75.
15. Catlow C.R.A. // J. Phys. C. 1973. V. 6. P. L64.
16. Голубев А.М., Симонов В.И. // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 3. С. 478.
17. Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 51.
18. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 605.
19. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И. // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 10. С. 1398.
20. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steinberg D.V. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 191.
21. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 7. № 2. P. 201.
22. Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S. et al. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
23. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Мамин Б.Ф. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 2. С. 248.
24. Лошманов А.А., Максимов Б.А., Мурадян Л.А. и др. // Координац. химия. 1989. Т. 15. №8. С. 1133.
25. Голубев А.М., Отрощенко Л.П., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 6. С. 1023.
26. Голубев А.М., Отрощенко Л.П., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 456.
27. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Jana2006. The Crystallographic Computing System. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
28. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. № 2. P. 129.
29. International Tables for Crystallography V. C / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
30. Максимов Б.А., Губина Е.Л., Белоконева Е.Л. и др. // I Нац. кристаллохим. конф. 24–29 мая 1998. Черногоровка. 1998. С. 133.
31. Максимов Б.А., Губина Е.Л., Белоконева Е.Л. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 3. С. 417.
32. Сульянова Е.А., Щербаков А.П., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 210.
33. Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.