

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛА $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$
ПРИ $T = 30$ К© 2013 г. О. А. Алексеева, И. А. Верин, А. П. Дудка, Н. Е. Новикова, А. М. Антипин,
Н. И. СорокинаИнститут кристаллографии РАН, Москва
E-mail: olalex@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 06.08.2012 г.

Впервые на монокристаллах $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование при температуре 30 К. Измерения в интервале температур от комнатной до 30 К показали, что изменение параметров и объема элементарной ячейки происходит без скачков. Структура кристалла при $T = 30$ К сходна со структурой при комнатной температуре. Подтверждена модель с расщеплением позиций атомов, полученная при комнатной температуре.

DOI: 10.7868/S0023476113040036

ВВЕДЕНИЕ

Высокая кислородная проводимость (0.06 См/см при 800°C) соединения с собственными кислородными вакансиями состава $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ с соотношением окислов 1:2 была открыта группой Лакорре [1]. В системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ подобное соединение отсутствует, но имеется соединение (предположительно Nd_2MoO_6) [2–4], состав которого в указанных работах различается. Детальное исследование фазообразования в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{—MoO}_3$ (25–50 мол. % Nd_2O_3) [5] подтвердило, что состав этого соединения может быть различным вследствие его существования в области гомогенности 43–47 мол. % Nd_2O_3 . При изучении физических свойств поликристаллических образцов в этой системе с соотношением окислов 7:8 [5] обнаружена их высокая проводимость порядка 10^{-2} См/см, а при исследовании образцов состава 5:6 – смешанная электронно-ионная проводимость; при этом на воздухе электронная составляющая проводимости не превышала 10% [6]. Были выращены монокристаллы состава $\text{Nd}_{10}\text{Mo}_6\text{O}_{33}$ (5:6) [5], рентгеноструктурным исследованием которых при комнатной температуре в рамках пр. гр. $Pn\bar{3}n$ установлено, что состав выращенных монокристаллов $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, часть ионов Мо находится в образце в состоянии окисления меньше чем +6.0, MoO_4 -тетраэдры в структуре не имеют ни общих вершин, ни общих граней, атомы структуры разупорядочены по нескольким позициям [7]. Уточнить координаты и заселенности дополнительных позиций по полученным при комнатной температуре данным не представлялось возможным в связи с их близостью к основным атомным позициям. Отметим,

что присутствие в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ионов Мо в состоянии окисления меньше чем +6.0 согласуется с выявленной у этих образцов электронной составляющей проводимости [6].

Цель настоящей работы – изучение строения монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в интервале температур от комнатной до 30 К и получение при $T = 30$ К наиболее полных и точных данных о структуре кристалла на основе прецизионного рентгеноструктурного эксперимента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец для рентгеноструктурного исследования в форме сферы диаметром 0.26 мм приготовлен из однородного монокристалла состава $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и приклеен на стеклянную нить пчелиным воском. Измерения проведены на четырехкружном рентгеновском дифрактометре HUBER-5042 с криостатом DISPLEX DE-202 (APD Cryogenics inc). Криостат с двойным замкнутым циклом в области 20–250 К обеспечивает стабильность температуры на образце ± 0.05 К. Точность установки угловых положений гониометра составляет 0.001° . Параметры элементарной ячейки монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ определены при $T = 295, 200, 175, 150, 125, 100, 90, 65, 50$ и 30 К методом наименьших квадратов по 32 дифракционным рефлексам в интервале $45^\circ < 2\theta < 46^\circ$. Полный набор интенсивностей дифракционных отражений получен при 30 К методом пошагового (дискретного) сканирования $\omega/2\theta$. Отметим, что в данной работе было проведено планирование съемки – составлено задание для сбора данных, в котором указано оптимальное время измерения каждого рефлекса в зависимости от его интенсивности. Для анализа распре-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при температуре 30 К

M	1265
Сингония, пр. гр., Z	кубическая, $Pn\bar{3}n$, 4
a , Å	11.001(1)
V , Å ³	1331.4(2)
D_x , г/см ³	6.309
Излучение; λ , Å	$\text{MoK}\alpha$; 0.71069
μ , мм ⁻¹	21.938
Диаметр образца, мм	0.26(1)
Дифрактометр	Huber-5042
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
Учет поглощения; T_{\min} , T_{\max}	Сфера; 0.00932, 0.02415
θ_{\max} , град	45
Пределы h, k, l	$-19 \leq h \leq 0, -22 \leq k \leq 0,$ $-22 \leq l \leq 0$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), $R_{int}/c I > 3\sigma(I)$, (N_2)	2464/554, 0.0194/546
Метод уточнения	МНК по F^2
Весовая схема	$1/\sigma^2(F^2)$
Число параметров	28
Учет экстинкции, коэффициент	тип 1, по Лоренцу, 0.3190(80)
$R1/wR2$ по N_1	2.53/3.69
$R1/wR2$ по N_2	1.85/2.07
S	1.19
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.97/1.28
Программы	ASTRA[8], JANA2006[12]

деления рефлексов по интенсивностям (оценки интенсивностей рефлексов) использовались вычисленные структурные факторы, полученные по модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ из [7]. Таким образом, было сэкономлено время, которое обычно тратится на предварительное сканирование (до трети от общего). На дифрактометре HUBER сканирование выполняется по шагам, а не в непрерывном режиме, и нет возможности выделить необходимое время, чтобы промерить все рефлексы с достаточной точностью. Как следствие, приходится отбраковывать большое число слабых рефлексов, и время, затраченное на их измерение, теряется напрасно. Планирование съемки привело к сокращению времени эксперимента на 30–40%. Расчеты, необходимые для планирования съемки, интегрирования пиков и шкалирования интенсивностей, проведены по программе ASTRA [8]. Анизотропное шкалирование интенсивностей по [9] использовано для коррекции ошибок, связанных с систематическим искажением

измеренных интенсивностей рефлексов в зависимости от установочных углов гониометра [10]. К сожалению, значительная масса криостата и жесткость шлангов, подводящих хладагент к дифрактометру, затрудняют управление процессом выведения рефлексов в точное отражающее положение. Это проявляется как несимметричное положение рефлексов в границах интервала сканирования (вплоть до усечения пиков) даже при использовании матрицы ориентации формально высокой точности. Согласно примененной в данной работе методике, коррекция искаженных интенсивностей осуществляется в двухстадийной процедуре (метод межэкспериментальной минимизации или экспериментального сравнения [11]). С использованием полного неусредненного набора данных проводится шкалирование интенсивностей при структурной модели, фиксированной в значениях, полученных на предыдущем шаге. При этом уточняется только отклонение шкальных факторов от единицы: для 15 параметров по 2464 измерениям в данном случае. Затем данные усредняются по симметрии, и проводится обычное уточнение общего шкального фактора привязки к абсолютной шкале в кинематическом приближении, параметра экстинкции и структурных параметров. Такое чередование циклов уточнений по наборам неусредненных и усредненных данных согласует эквивалентные интенсивности между собой и заметно повышает достоверность результатов исследования в целом.

Детали сбора данных и уточнения структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ приведены в табл. 1. Без применения описанной выше процедуры шкалирования R -факторы усреднения эквивалентных рефлексов для 2464 интенсивностей составили $R1(I)/wR2(I) = 7.00/8.89\%$, а после нее – $R1(I)/wR2(I) = 3.25/4.26\%$. Полное число независимых рефлексов равно 554. После отбраковки 55 дефектных рефлексов R -факторы усреднения понизились до $R1(I)/wR2(I) = 1.94/1.48\%$; 27 одиночных рефлексов были оставлены в наборе усредненных данных, который составил 546 рефлексов.

Структура уточнена по программе JANA2006 [12] методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по F^2 . Полученные значения координат, заселенностей позиций и эквивалентных тепловых параметров атомов приведены в табл. 2, межатомные расстояния – в табл. 3. Информация об исследованной структуре депонирована в Банке данных неорганических структур ICSD (CSD № 425845).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерение параметров элементарной ячейки монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ в интервале темпера-

Таблица 2. Координаты атомов, заселенность позиций (q) и эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{ЭКВ}}^*$ (\AA^2) в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при температурах 295 [7], 110 [7] и 30 К [настоящая работа]

Атом	x/a	y/b	z/c	q	$U_{\text{ЭКВ}}^*$
Nd1 (12e)					
$T = 293 \text{ K}$	0.00931(3)	0.25	0.25	1	0.00729(5)
$T = 110 \text{ K}$	0.00915(2)	0.25	0.25	1	0.00466(4)
$T = 30 \text{ K}$	0.00912(2)	0.25	0.25	1	0.00354(5)
Nd2 (8c)					
$T = 293 \text{ K}$	0	0	0	0.925(10)	0.0106(1)
$T = 110 \text{ K}$	0	0	0	0.927(7)	0.00683(9)
$T = 30 \text{ K}$	0	0	0	0.952(5)	0.00610(8)
Nd2_1 (48i)					
$T = 293 \text{ K}$	0.009(2)	-0.032(2)	0.024(3)	0.013(2)	0.019(3)
$T = 110 \text{ K}$	0.006(3)	-0.031(2)	0.022(2)	0.012(1)	0.018(2)
$T = 30 \text{ K}$	0.002(3)	-0.046(3)	0.029(3)	0.008(1)	0.013(6)
Mo (12d)					
$T = 293 \text{ K}$	0	0.75	0.25	0.970(4)	0.0115(2)
$T = 110 \text{ K}$	0	0.75	0.25	0.964(4)	0.0091(2)
$T = 30 \text{ K}$	0	0.75	0.25	0.994(3)	0.0079(1)
O1 (16f)					
$T = 293 \text{ K}$	0.1197(1)	0.1197(1)	0.1197(1)	1	0.0106(2)
$T = 110 \text{ K}$	0.1199(1)	0.1199(1)	0.1199(1)	1	0.0077(2)
$T = 30 \text{ K}$	0.1202(1)	0.1202(1)	0.1202(1)	1	0.0059(2)
O2 (48i)					
$T = 293 \text{ K}$	0.5840(2)	0.3643(2)	0.8264(2)	0.975(10)	0.0180(5)
$T = 110 \text{ K}$	0.5846(2)	0.3642(2)	0.8271(2)	0.952(9)	0.0120(4)
$T = 30 \text{ K}$	0.5851(2)	0.3632(2)	0.8273(2)	0.995(6)	0.0124(6)

* Тепловые поправки для атома Nd2_1 вычислены в изотропном приближении.

Таблица 3. Межатомные расстояния (\AA) в структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при разных температурах

Расстояния	$T = 293 \text{ K}$ [7]	$T = 110 \text{ K}$ [7]	$T = 30 \text{ K}$
Nd1–O1	2.369(1) × 4	2.366(1) × 4	2.360(2) × 4
–O2	2.573(2) × 4	2.567(2) × 4	2.567(3) × 4
Nd2–O1	2.287(1) × 2	2.286(1) × 2	2.291(2) × 2
–O2	2.601(2) × 6	2.595(2) × 6	2.598(3) × 6
Nd2_1–O1	2.33(3)	2.31(3)	2.27(3)
	2.34(3)	2.34(3)	2.46(4)
–O2	2.17(3)	2.20(3)	2.08(3)
	2.41(3)	2.41(3)	2.29(3)
	2.43(3)	2.42(3)	2.40(3)
	2.83(3)	2.82(3)	2.91(4)
	2.86(3)	2.83(3)	2.99(3)
	3.04(3)	3.00(3)	3.14(3)
Nd2–Nd2_1	0.45(3)	0.43(3)	0.60(3)
Mo–O2	1.777(2) × 4	1.781(2) × 4	1.775(3) × 4

тур от комнатной до 30 К показало, что изменение параметров и объема элементарной ячейки происходит без скачков (рис. 1). Таким образом, структурный фазовый переход в этом интервале температур не обнаружен.

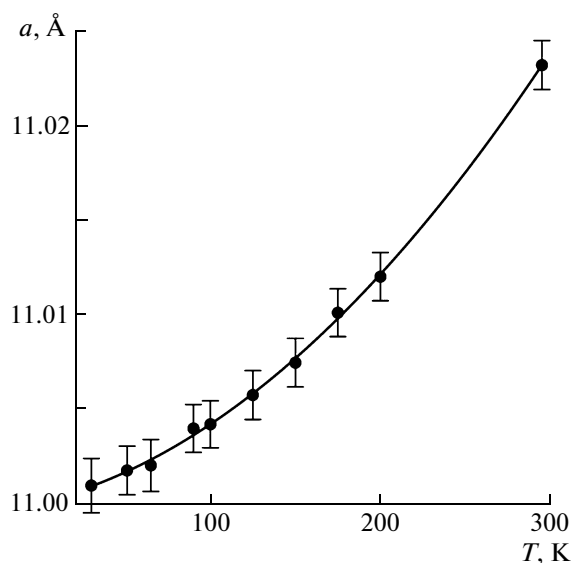


Рис. 1. Температурная зависимость параметра a элементарной ячейки монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

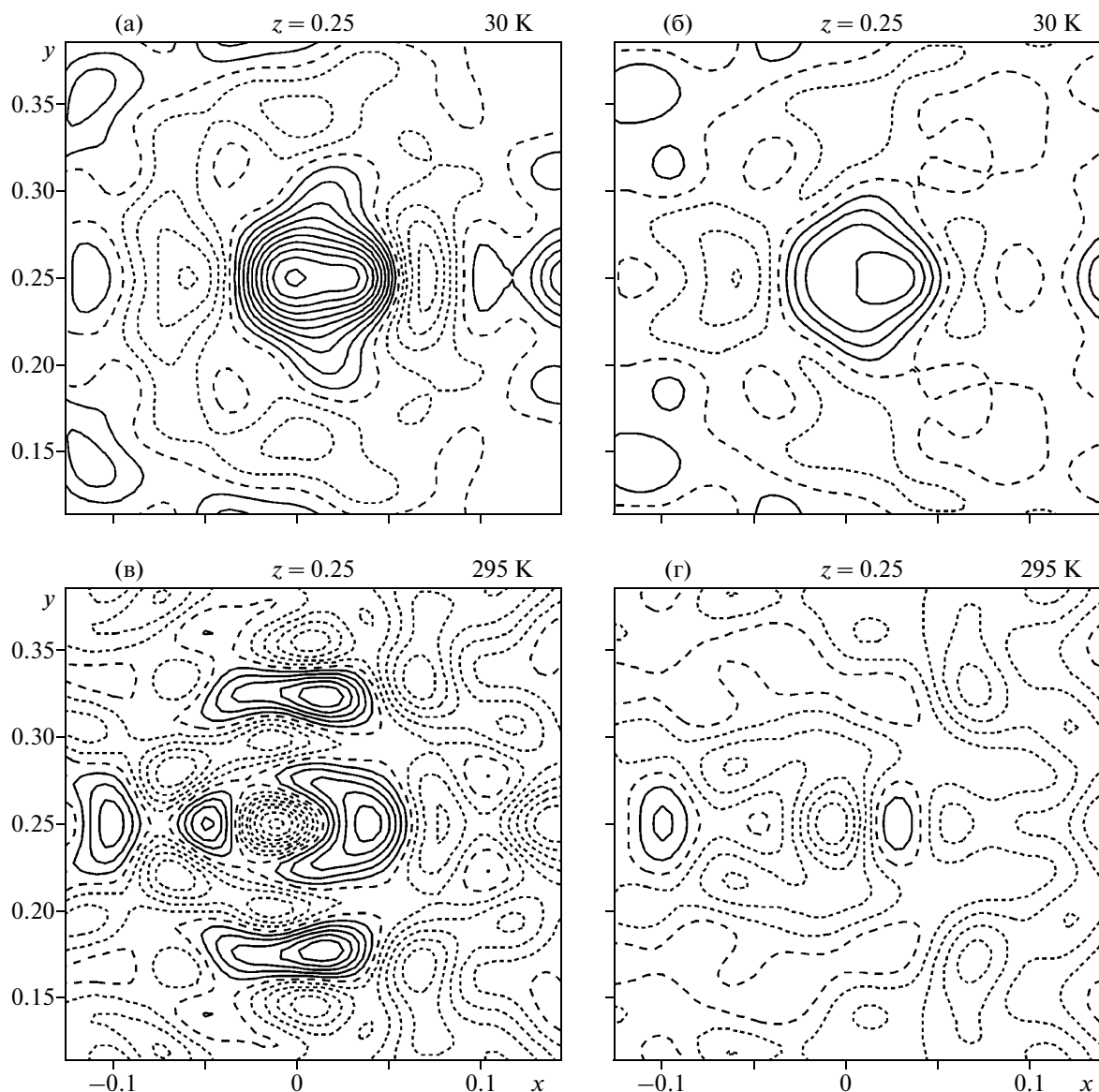


Рис. 2. Синтезы разностной электронной плотности вблизи атомов Nd1 для модели структуры (шаг изолиний $0.2 \text{ э}/\text{Å}^3$), полученной на начальной стадии уточнения при 30 (а), 295 К [7] (позиция атома Nd2 не расщеплена, тепловые параметры атома Mo – в анизотропном приближении) (в) и заключительной при 30 (б), 295 К (позиция атома Nd2 расщеплена, тепловые параметры атома Mo – в ангармоническом приближении) [7] (г).

В качестве исходной модели для уточнения строения монокристалла $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ были взяты координаты атомов, опубликованные в [7]. Уточнение структуры по усредненному в рамках пр. гр. $Pn\bar{3}n$ массиву в анизотропном приближении параметров атомных смещений привело к факторам расходимости $R = 0.0235$, $R_w = 0.0259$, $S = 1.52$. Разностные синтезы электронной плотности вблизи катионов (Nd1, Nd2 и Mo), построенные на данном этапе уточнения, представлены на рис. 2а–4а. При этом характер распределения остаточной электронной плотности близок к характеру распределения, полученному на началь-

ной стадии уточнения структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ при комнатной температуре (рис. 2в–4в) [7]. Отметим, что на рис. 2г и 3г приведены синтезы разностной электронной плотности вблизи атомов Nd1 и Nd2 для модели структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, полученной при комнатной температуре на заключительной стадии уточнения [7].

Следующим шагом уточнения структуры в рамках пр. гр. $Pn\bar{3}n$ стала проверка модели с расщеплением позиции атома Nd2 (рис. 3а) на две позиции. Уточнение расщепленной модели привело к понижению факторов расходимости до $R = 0.0188$, $R_w = 0.0210$, $S = 1.20$, при этом $q(\text{Nd2}) =$

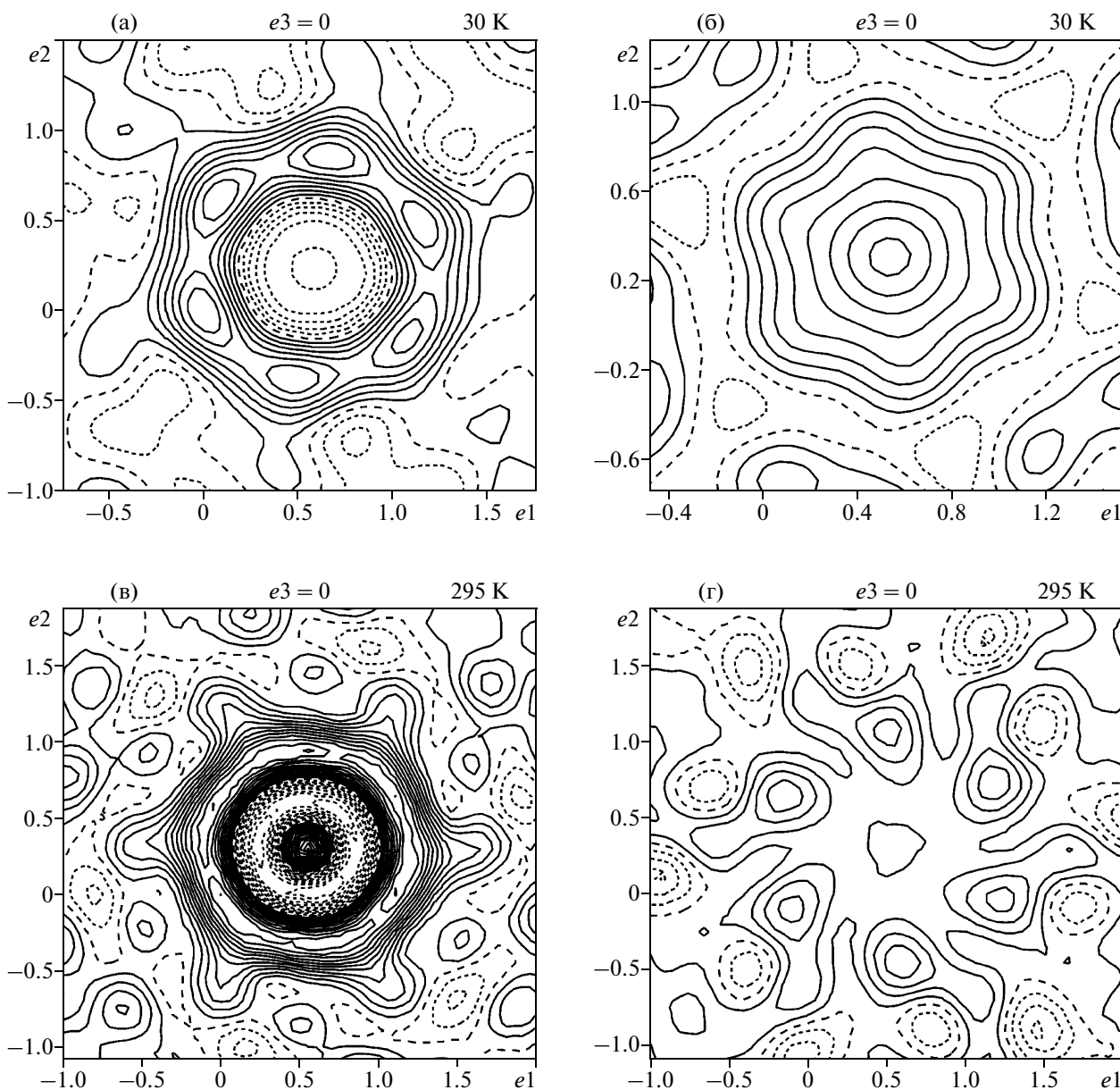


Рис. 3. Синтезы разностной электронной плотности вблизи атомов Nd2 для модели структуры (шаг изолиний 0.2 \AA^{-3}), полученной на начальной стадии уточнения при 30 (а), 295 К [7] (в) и заключительной при 30 (б), 295 К [7] (г).

$= 0.952(5)$, $q(\text{Nd2}_1) = 0.008(1)$ (рис. 3б, табл. 2). Параметры смещений атома Nd2_1 уточнялись в изотропном приближении. На этом этапе уточнения существенно снизились высоты пиков, присутствующих на синтезах вблизи атома Nd1 (рис. 2а, 2б).

Уточнение заселенности позиции атома Mo привело к значению $q = 0.994(3)$. Факторы расходимости на этом этапе уточнения $R = 0.0186$, $R_w = 0.0208$, $S = 1.19$. На разностных синтезах электронной плотности найдены четыре пика на расстоянии 0.46 \AA от атома Mo ($\Delta\rho_{\text{max}} = 1.01 \text{ \AA}^{-3}$)

(рис. 4а, 4б), аналогичные пикам, обнаруженным при комнатной температуре (рис. 4в, 4г). Далее была предпринята попытка расщепить позицию Mo с использованием метода пошагового сканирования. Суммарная заселенность основной и дополнительной позиций атомов Mo принималась постоянной и равной 0.25 (с учетом кратности основной позиции). Заселенность дополнительной позиции варьировалась с шагом 0.01 в интервале от 0 до 0.25. Установлено, что учет расщепления позиции Mo приводит к падению факторов расходимости до $R = 0.0147$, $R_w = 0.0181$, $S = 1.07$, которые сохраняют свои значения в ши-

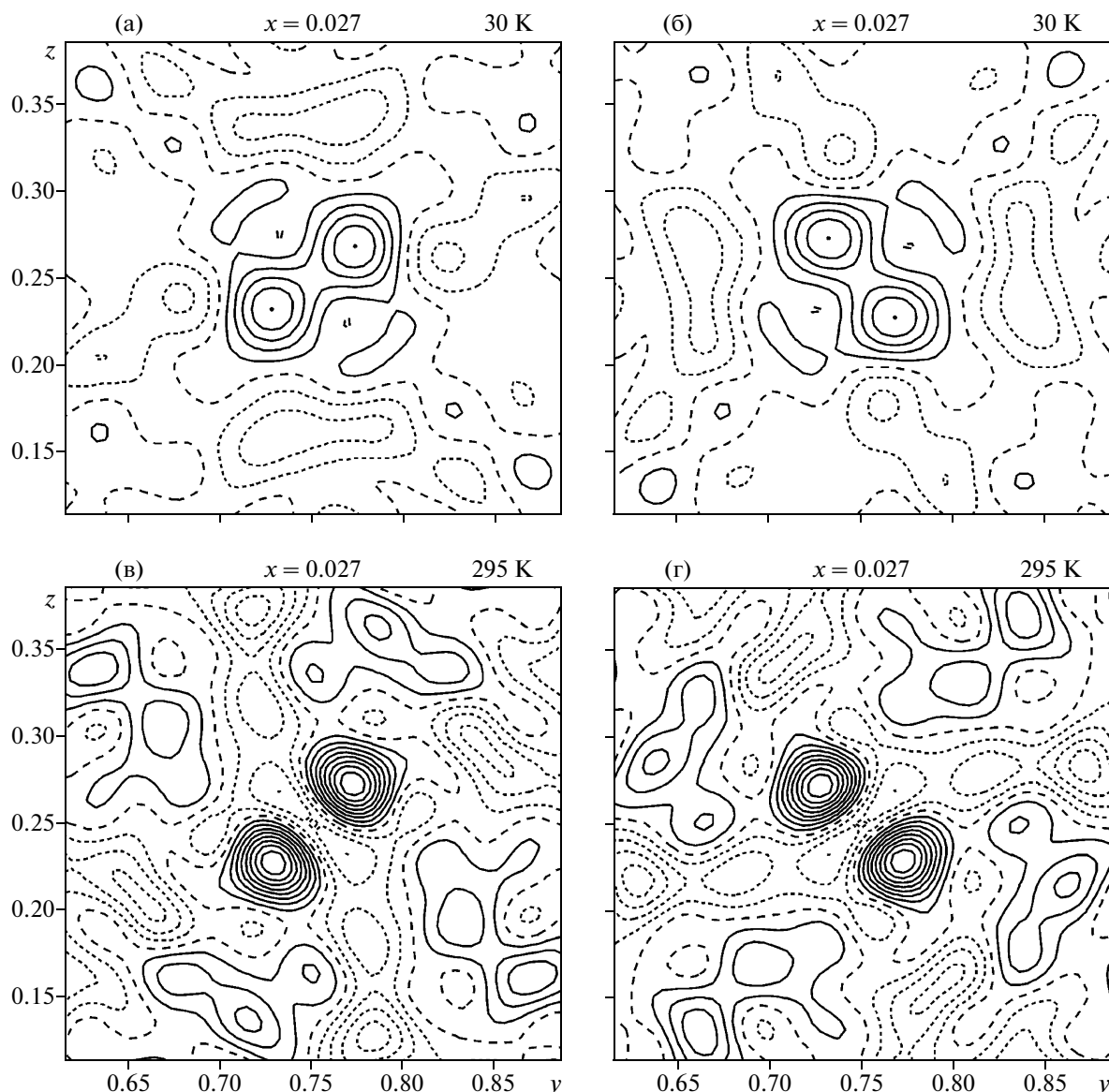


Рис. 4. Синтезы разностной электронной плотности вблизи атомов Мо для модели структуры (шаг изолиний $0.2 \text{ э}/\text{Å}^3$): а – сечение $x = 0.027$ при 30 К; б – сечение $x = -0.027$ при 30 К; в – сечение $x = 0.027$ при 295 К [7]; г – сечение $x = -0.027$ при 295 К [7].

роком интервале заселенностей дополнительной позиции (от 0.04 до 0.20). Однако при этом изотропные параметры атомных смещений имели отрицательные значения. Таким образом, попытка расщепить позицию атома Мо не увенчалась успехом, как и в исследовании при комнатной температуре, несмотря на явное наличие дополнительных позиций. В ходе уточнения структуры при комнатной температуре [7] учет ангармонических параметров атомных смещений Мо разложением функции плотности вероятности смещения атомов из равновесного положения в ряд Грамма–Шарлье до четвертого порядка позволил снизить значение факторов расходимости и

учесть дополнительные пики. Однако надежный учет ангармонической составляющей при структурных исследованиях требует получения набора данных с высоким разрешением по углу рассеяния. В данном случае полученный предел $\theta = 45^\circ$, обусловленный возможностями дифрактометра, не позволяет корректно применять подобное приближение.

В структуре $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ атомы Мо окружены четырьмя атомами О2 (Мо–О2 1.775(3) Å) (рис. 5, табл. 3). Атом Nd1 окружен четырьмя атомами О1 на расстоянии 2.360(2) Å и четырьмя атомами О2 на расстоянии 2.567(3) Å. Атом Nd2 окружен двумя атомами О1 на расстоянии 2.291(2) Å и шестью

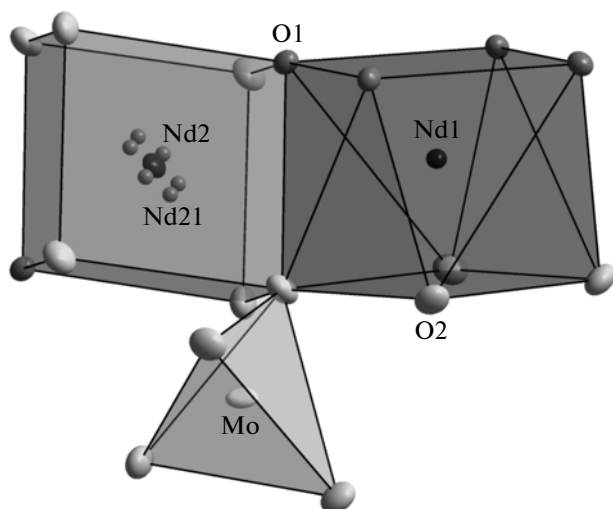


Рис. 5. Координационные полиэдры атомов Nd1, Nd2 и Mo.

атомами O2 на расстоянии 2.598(3) Å. Таким образом, в данном оксидном соединении присутствуют катионы (Mo и Nd) с большой разницей в значении их координационных чисел (4 и 8), а это значит, что при “флюоритовом” законе их размещения в кристаллической структуре двойных оксидных фаз для обеспечения свойственной этим металлам координации необходимы изменения в анионной подрешетке по сравнению со структурой флюорита. Такие изменения возможны за счет локальных смещений атомов структуры $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$, которые подтверждены анализом разностных синтезов электронной плотности и уточнением структуры методом наименьших квадратов по данным, полученным при 30 К.

Авторы выражают благодарность В.И. Воронковой и Е.П. Харитоновой за предоставленные

для исследования монокристаллы, за результаты изучения их состава и свойств.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Структурная диагностика материалов” ИК РАН в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007–2013 годы” и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №11-03-00243а), Программы фундаментальных исследований ОФН РАН и Ведущих научных школ (грант НШ-2883.2012.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lacorre P., Goutenoire F., Bohnke O. et al.* // Nature. 2000. V. 104. P. 856.
2. *Мохосоев М.В., Гетьман Е.И.* // Неорган. материалы. 1969. Т. 5. С. 908.
3. *Роде Е.И., Лысанова Г.В., Гохман Л.З.* // Неорган. материалы. 1971. Т. 7. С. 2101.
4. *Hubert P., Michel P., Thozet A.* // Seances Acad. Sci. C. 1973. V. 276. P. 1779.
5. *Voronkova V.I., Kharitonova E.P., Belov D.A.* // Solid State Ionics. 2012. V. 225. P. 654.
6. *Воронкова В.И., Харитоновая Е.П., Белов Д.А. и др.* // XI Совещ. “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”. 2012 г. Черногловка. С. 132.
7. *Alekseeva O.A., Gagor A., Pietraszko A. et al.* // Z. Kristallogr. 2012. V. 227. P. 869.
8. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602
9. *Shakked Z.* // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 278.
10. *Дудка А.П., Верин И.А., Молчанов В.Н. и др.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 1. С. 43.
11. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
12. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.