

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

ПРЕЦИЗИОННОЕ УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
 $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ ПРИ 295 И 100 К И АНАЛИЗ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ
АТОМНЫХ ПОЗИЦИЙ

© 2013 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 08.11.2012 г.

Выполнено прецизионное рентгеноструктурное исследование кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (пр. гр. $P321$, $Z = 1$) с использованием повторных наборов данных, полученных на дифрактометре с двумерным CCD-детектором при 295 и 100 К. Асимметричное разупорядочение атомных позиций в $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ описано двумя альтернативными способами: с помощью ангармонических атомных смещений (при 295 К $R/wR = 0.68/0.60\%$, 3754 рефлекса; при 100 К $R/wR = 0.90/0.70\%$, 3632 рефлекса) и расщепленной моделью (при 295 К $R/wR = 0.74/0.67\%$; при 100 К $R/wR = 0.95/0.74\%$). Анализ функции плотности вероятности нахождения атомов в данной точке пространства показал, что при 295 К пять из семи независимых атомов в элементарной ячейке асимметрично разупорядочены в окрестности своих позиций, в то время как при 100 К таких атомов только три. При обеих температурах наибольшее разупорядочение характерно для позиции $3f$ на оси 2, что создает предпосылки для образования геликоидальных цепочек атомов вдоль оси c кристалла и может служить структурной основой для проявления мультиферроидных свойств кристаллами этого семейства с магнитными ионами.

DOI: 10.7868/S0023476113040085

ВВЕДЕНИЕ

$\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (CGG) [1] является родоначальником обширного класса пьезоэлектрических материалов так называемого семейства лангасита $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ (пр. гр. $P321$, $Z = 1$ [2]). Структура CGG уточнена в [3]. Оптические, спектроскопические, упругие и пьезоэлектрические свойства кристаллов CGG приведены в [4, 5]. Кристаллы семейства лангасита с магнитными $3d$ -ионами при низких температурах являются мультиферроиками, изучению которых в последние годы уделяется повышенное внимание [6–8]. В мультиферроиках формируется геликоид из атомов в позиции $3f$ [8]. В [9] при мессбауэровском исследовании мультиферроиков для части из них обнаружено расщепление позиции $3f$ при $T < T_N$. Структурной причиной разупорядочения атомов в кристаллах семейства лангасита может являться наличие несимметричного потенциала [10, 11]. Изучение разупорядочения атомов важно для понимания физических свойств этих кристаллов.

В [12] 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 свойств этих кристаллов. Задача настоящей работы – прецизионное изучение атомного строения CGG. Наибольшее внимание уделено анализу разупорядочения атомных позиций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монокристалл CGG высокого оптического качества выращен из расплава стехиометрического состава методом Чохральского в атмосфере O_2 ($P = 2$ атм). Состав кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ подтвержден рентгенофлуоресцентным анализом [13]. Образец для дифракционного исследования получен обкаткой. Он имел гладкую поверхность, был оптически прозрачным, его форма немного отличалась от сферической (размеры 0.22–0.26 мм). Дифракционные эксперименты проведены на дифрактометре Xcalibur S (Agilent) с двумерным CCD-детектором. При температуре 295 К измерены два набора интенсивностей отражений по заданию длительностью 184 ч. Задания для съемки при температуре 100 К были переработаны для предотвращения обмерзания образца. Эксперименты при одной температуре различались ориентацией образца, что дает контроль расчетных размеров образца и, следовательно, параметров атомных смещений. Для всех экспериментов достигнуто практически полное покрытие обратно-

Таблица 1. Характеристики экспериментов для кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

| Эксперимент, длительность, ч | I, 185 | II, 184 | III, 46 | IV, 68 |
|--|--|--|--|--|
| T , К | 295 | | 100 | |
| Размеры образца (эллипсоид), мм | 0.22(2)–0.26(2) | | | |
| Расчетные размеры образца, мм | 0.217(1) 0.254(1) 0.260(1) | 0.216(1) 0.254(1) 0.261(1) | 0.217(1) 0.248(1) 0.261(1) | 0.223(1) 0.243(1) 0.264(1) |
| Пр. гр., Z | $P321, 1$ | | | |
| a , Å | 8.06705(2) | 8.06744(2) | 8.05447(4) | 8.05412(4) |
| c , Å | 4.96740(2) | 4.96757(2) | 4.96346(4) | 4.96347(4) |
| c/a | 0.61576 | 0.61576 | 0.61623 | 0.61626 |
| V , Å ³ | 279.96(1) | 279.99(1) | 278.86(1) | 278.84(1) |
| α^* , Å/К | $\ a\ 6.6 \times 10^{-5}; \ c\ 2.1 \times 10^{-5}$ | | | |
| μ , мм ⁻¹ | 16.80 | | | |
| Дифрактометр | Xcalibur S | | | |
| Излучение; λ , Å | $\text{MoK}_\alpha; 0.71073$ | | | |
| θ_{max} , град | 74.0 | 73.9 | 74.2 | 74.2 |
| Пределы h, k, l | $-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-12 \leq l \leq 13$ | $-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-13 \leq l \leq 12$ | $-20 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-12 \leq l \leq 11$ | $-21 \leq h \leq 21$ $-21 \leq k \leq 21$ $-12 \leq l \leq 11$ |
| Число отражений: измеренных/независимых с $F^2 \geq 1.5\sigma(F^2)$, $R1_{\text{ур}}(F^2)/wR2_{\text{ур}}(F^2)$, % | 43690/3744, 1.80/2.30 | 43532/3735, 1.97/2.60 | 28130/3532, 2.55/3.69 | 28845/3615, 2.35/3.69 |
| Число отбракованных независимых рефлексов, $F^2 < 1.5\sigma(F^2)$ | 137 | 387 | 126 | 104 |
| Избыточность | 11.26 | 11.23 | 7.69 | 7.76 |
| $\langle \sigma(F^2)/F^2 \rangle$ | 0.030 | 0.032 | 0.037 | 0.032 |
| Число уточняемых параметров | 96 | 96 | 72 | 72 |
| $R1(F)/wR2(F)$, % | 0.724/0.630 | 0.720/0.623 | 0.977/0.830 | 0.976/0.810 |
| S | 1.027 | 1.013 | 1.008 | 1.013 |
| $\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³ | -0.17/0.19 | -0.19/0.20 | -0.31/0.30 | -0.29/0.29 |
| Использованные программы | CrysAlis, ASTRA, JANA2006 | | | |

* α – средние коэффициенты линейного расширения в интервале 100–295 К.

го пространства для использованного разрешения ($\sin\theta/\lambda_{\text{max}} \approx 1.35 \text{ \AA}^{-1}$). Расчетная плотность при комнатной температуре составила 4.596 г/см^3 . Детали сбора данных и уточнения структуры CGG приведены в табл. 1¹.

Использованы следующие методы обработки данных (программа ASTRA [14]): коррекция на эффект теплового диффузного рассеяния по [15] с упругими константами [4]; коррекция на погло-

щение излучения для эллипсоидальных образцов [16]; эмпирическое шкалирование интенсивностей [17]; коррекция на эффект экстинкции [18, 19]; уточнение вклада половинной длины волны [20]; определение заселенности смешанных атомных позиций из сопоставления интенсивностей рефлексов, составляющих фриделевы пары, из которых исключен вклад аномального рассеяния [21]; эксперт ангармонических смещений для анализа модели ангармонических параметров атомных смещений (ADP) (автоматизированный тест Гамильтона–Фишера) [22, 14]; тест Абрахамса–Кива [23] для сравнения моделей (график

¹ Информация об исследованной структуре депонирована в Банк данных неорганических структур ICSD (CSD № 380524 и 425805).

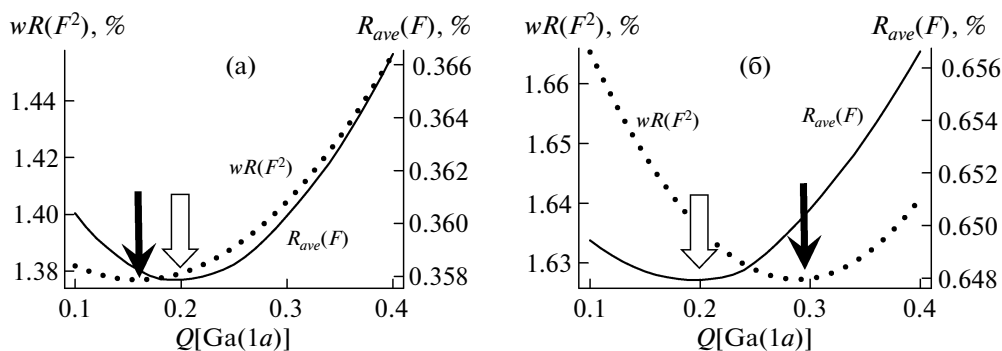


Рис. 1. Заселенность позиции 1a атомом Ga, полученная с помощью эксперта аномального рассеяния, $Q[\text{Ga}(1a)] = 0.20(3)$ (сплошная кривая и двойная стрелка): а – кросс-набор при температуре 295 К; б – эксперимент III (табл. 1) при температуре 100 К. $R_{ave}(F)$ – R -фактор усреднения фриделевых рефлексов, редуцированных на аномальное рассеяние [21]. Уточненная обычным способом величина $Q[\text{Ga}(1a)]$ содержит систематическую ошибку (кривая из точек и одинарная стрелка: $wR(F^2)$ – минимизируемый функционал).

нормальной вероятности). Конечная структурная модель уточнена по кросс-набору, полученному усреднением измерений из двух наборов данных (метод межэкспериментальной минимизации или экспериментального сравнения [24]).

Уточнение модели структуры CGG выполнено с использованием F^2 , величины R -факторов по $|F|$ получены пересчетом. Фриделевы пары не усреднялись, кривые атомного рассеяния взяты из [25]. Значимость ангармонических моделей проверена анализом функции плотности вероятности смещения атомов и разностных синтезов Фурье электронной плотности, для чего использована программа JANA2006 [26].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам уточнения исследованный кристалл имеет правую конфигурацию. Значения параметра Флэка [27] близки к нулю ($0.03(2)$), т.е. кристалл монокристаллический. В исследовании учтен эффект теплового диффузного рассеяния, поэтому полученные параметры атомных смещений закономерно отличаются от опубликованных [3]. По сравнению с [3] заметно отличаются и координаты атомов $(\text{Ga,Ge})3f$ и $(\text{O3})6g$ (до 9σ для $x[(\text{Ga,Ge})3f]$).

Асимметрию разупорядочения атомных позиций можно описать двумя альтернативными способами: с помощью ангармонических ADP – ангармонической моделью (АМ) – и расщепленной моделью (РМ). Если найдены приемлемые параметры РМ, то, наверное, такая модель предпочтительнее. Ангармоническая модель имеет преимущества при поиске самого факта наличия асимметрии. Кроме того, параметры АМ можно использовать для построения деформационной функции плотности вероятности нахождения

атома в данной точке пространства и потенциала в кристалле, т.е. в этом случае шире возможности анализа. Значительную помощь в различении указанных моделей могут оказать эксперименты, проведенные при разных температурах. Например, если при понижении температуры наблюдаемое ранее разупорядочение позиции больше не удастся зафиксировать, то наиболее вероятно, что при высокой температуре имеет место динамическое разупорядочение (тепловые колебания). Если разупорядочение остается, то оно по-прежнему может трактоваться как проявление или динамических, или статических эффектов.

В структуре CGG имеются смешанные катионные позиции 1a и 3f. Естественно ожидать разупорядочения именно в них. При известном химическом составе уточнению подлежит только один параметр заселенности. Кроме того, атомное замещение в какой-либо из позиций, как правило, приводит к подвижкам атомов структуры. Из-за близости атомных номеров Ga и Ge уточнение заселенностей смешанных позиций затруднено. В данном исследовании возможны шесть случаев уточнения: по четырем отдельным наборам данных и по двум кросс-наборам. В каждом из этих шести случаев стандартным способом получены разные величины заселенности позиции 1a атомом Ga ($Q[\text{Ga}(1a)]$), соответствующие минимуму функционала. Разброс уточненных величин $Q[\text{Ga}(1a)]$ неприемлемо велик: $0.16\text{--}0.30$, два результата даны на рис. 1. Это указывает на присутствие систематических ошибок из-за корреляции параметров, описывающих три основных эффекта, дающих вклад в мнимую часть структурного фактора (атомные смещения, перераспределение валентных зарядов и вариация сорта атомов). Различия в величинах заселенно-

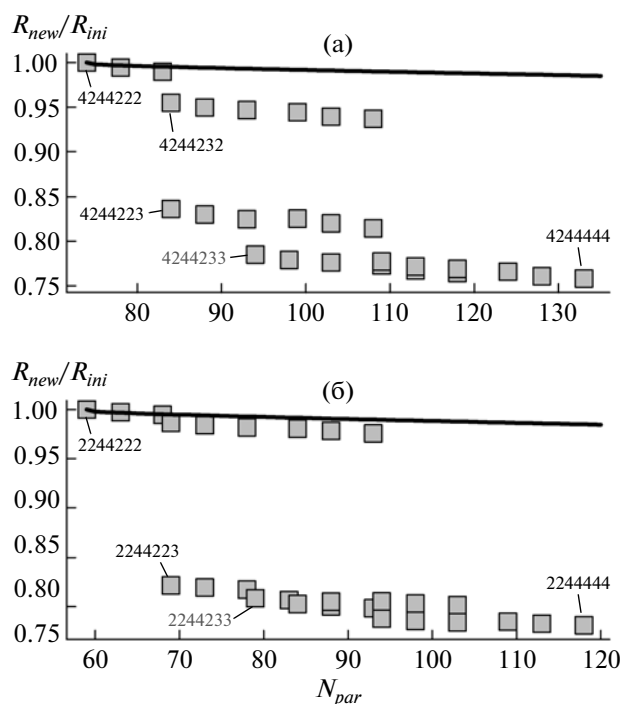


Рис. 2. Выбор модели разупорядочения анионов: а – при 295 К разупорядочены обе общие позиции атомов O2(6g) и O3(6g); б – при 100 К разупорядочена только позиция O3(6g). N_{par} – число параметров модели, R_{new}/R_{ini} – отношение R -факторов расширенной и начальной моделей.

сти, уточненные для разных экспериментов, меньше при температуре 295 К (рис. 1а), но возрастают при 100 К (рис. 1б). Для определения величины заселенности был применен эксперт аномального рассеяния [21], и для обеих температур получена величина $Q[\text{Ga}(1a)] = 0.20(3)$ (рис. 1).

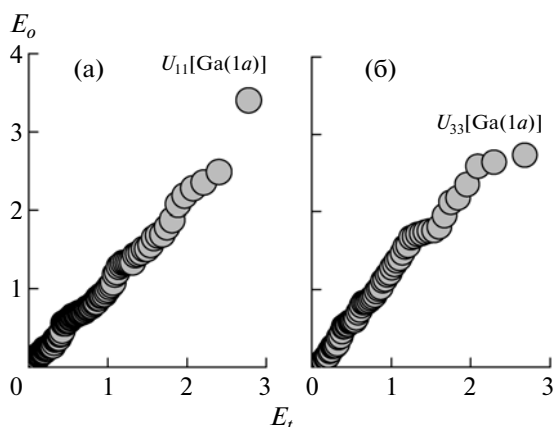


Рис. 3. Сравнение на графике нормальной вероятности ангармонических моделей 4244233 для экспериментов I и II (табл.1) при температуре 295 К (а) и 2244223 для экспериментов III и IV (табл. 1) при температуре 100 К (б): E_t – теоретическая ошибка; E_o – экспериментальная ошибка.

Поиск оптимальной АМ проходил с использованием эксперта ангармонических смещений и графика нормальной вероятности. Все модели, отметки которых находятся ниже кривой Гамильтона–Фишера, являются статистически значимыми на уровне доверия 0.9999 (рис. 2). Наиболее достоверны модели, которые дают наилучшее объяснение экспериментальных данных при минимальном числе дополнительных уточняемых параметров. Такие модели обычно имеют отметки в левом нижнем углу графика. Удобно сначала проверять разупорядочение в катионных, а затем в анионных позициях (рис. 2). В итоге при 295 К была выбрана та же модель, что и для $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ [28], – 4244233 (маркировка из [29]), в которой смещения атомов в позициях 3e, 3f и 2d и двух атомов кислорода в позициях 6g описаны ангармоническими тензорами. При охлаждении до 100 К число разупорядоченных позиций сокращается до трех. Это 2d, 3f и связанная с 3f общая позиция кислорода O3(6g); эта модель маркируется как 2244223. При 295 К модели, учитывающие разупорядочение анионов, имеют метки, “укладывающиеся” на четыре линии: верхнюю начальную линию (анионы 222), линию, для которой базовой является модель анионов 232, “линию 223” и “линию 233”. При 100 К остаются только две линии – начальная 222 и 223, т.е. разупорядочение позиции O2(6g) становится необнаруживаемым. Выбранные модели имеют высокую статистическую значимость и хорошо воспроизводятся в повторных экспериментах (максимальное различие между одноименными параметрами из парных экспериментов составляет 3.40σ при 295 К и 2.74σ при 100 К) (рис. 3). При обеих температурах наибольшая относительная доля асимметрии в разупорядочении наблюдается для катионной позиции 3f. После учета ангармонизма ADP в этой позиции R -фактор уточнения снижается на 40% при 295 К и 21% при 100 К. Гармонические ADP при понижении температуры уменьшаются примерно наполовину, а ангармонические параметры указанных атомов практически не меняются. Следовательно, конфигурация кристаллического поля в окрестности трех обсуждаемых атомов достаточно стабильна при разных температурах.

Представление о величине и характере асимметрии разупорядочения дает функция деформационной плотности вероятности нахождения атома в данной точке пространства (рис. 4). Рисунок 4б наглядно иллюстрирует расщепление позиции 3f при 100 К, которое при 295 К замаскировано тепловым движением атомов (рис. 4а). Заключительные координаты базисных атомов, их параметры смещения и межатомные расстояния для АМ даны в табл. 2–4.

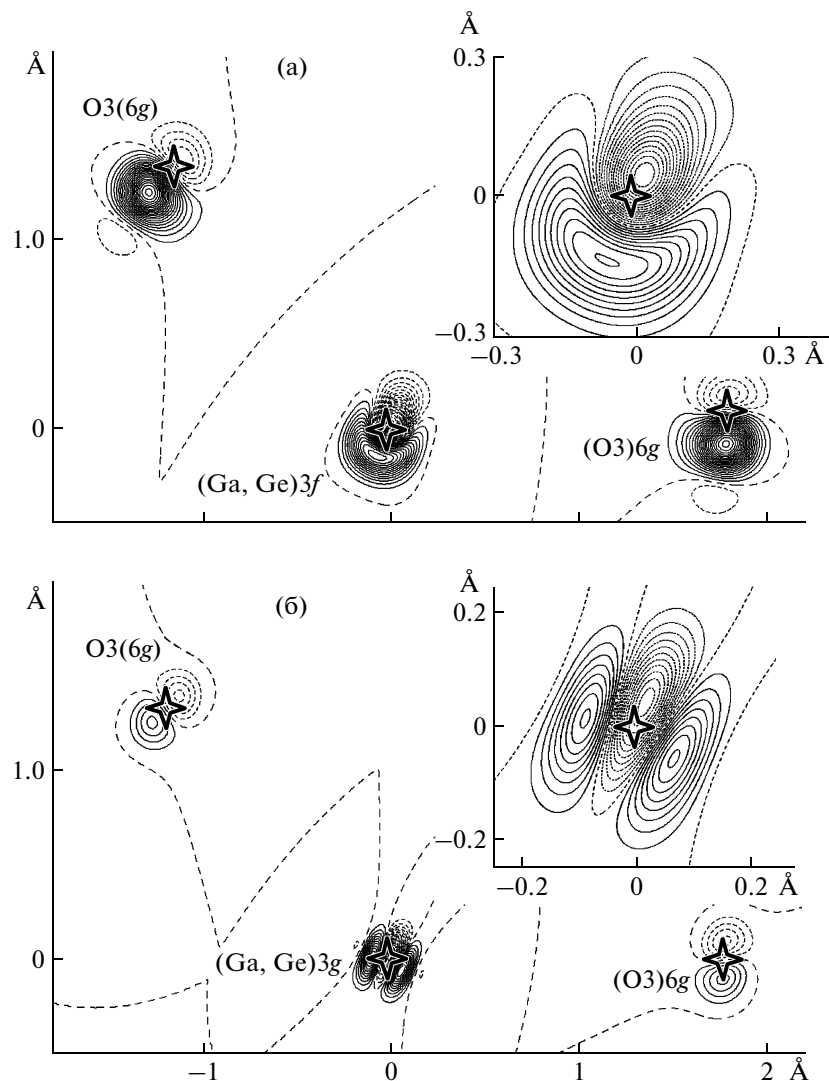


Рис. 4. Распределение ангармонических составляющих плотности вероятности нахождения атомов в данной точке пространства в кристалле $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$: а – при температуре 295 К, шаг 0.15 отн. ед.; б – при температуре 100 К, шаг 1.0 отн. ед. Сечение проходит через атом $(\text{Ga}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})$ на оси симметрии 2 и два атома О3 из тетраэдра $[(\text{Ga}_{0.6}\text{Ge}_{0.4})\text{O}_4]$. Равновесные положения атомов отмечены крестиками. На врезках показано расщепление позиции 3f.

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, R – радиус равнообъемной сферы (табл. 5).

В среднем координаты атомов при охлаждении изменяются на 0.1%, что существенно больше ошибки их определения (0.02%, табл. 2). При этом значимым является изменение только пяти координат из десяти (рис. 5). При понижении температуры объемы полиэдров 3e и 1a в слое $z = 0$ уменьшаются, а объемы полиэдров 3f и 2d в слое $z = 1/2$ увеличиваются при сохранении их отклонения от идеальных фигур (табл. 5).

В подтверждение факта асимметрии разупорядочения атомов при обеих температурах получена модель, в которой позиции атомов расщеплены. Ангармоническая модель АМ обладает большей гибкостью при описании деталей электронной плотности, чем РМ, и для нее следует ожидать более низких R -факторов. Тем не менее с учетом меньшего числа параметров в РМ относительная точность обеих моделей оказалась сопоставимой (табл. 6). Также РМ оказалась весьма устойчивой: при температуре 295 К является успешным совместное уточнение заселенностей и ADP всех 14 атомов без наложения связей. Баланс валентности при этом сохраняется с точностью 0.2 э. При 100 К только один из параметров атомных смещений оказывается неудовлетворительным

Таблица 2. Координаты, эквивалентные тепловые параметры $U_{\text{экв}}$ и эллипсоидальность ε смещений атомов в структуре $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при температурах 295 (верхняя строчка) и 100 К (нижняя строчка) в ангармонической модели

| Атом | Позиция | x/a | y/b | z/c | $U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$ | ε |
|-----------|---------|------------|------------|------------|--------------------------------|---------------|
| Ca | 3e | 0.41981(2) | 0 | 0 | 0.01412(3) | 0.0139 |
| | | 0.41996(1) | 0 | 0 | 0.00758(1) | 0.0121 |
| (Ga, Ge)1 | 1a | 0 | 0 | 0 | 0.011197(7) | 0.0130 |
| | | 0 | 0 | 0 | 0.00610(1) | 0.0127 |
| (Ga, Ge)2 | 3f | 0.76314(1) | 0 | 1/2 | 0.01187(2) | 0.0168 |
| | | 0.76327(1) | 0 | 1/2 | 0.00678(5) | 0.0177 |
| Ge3 | 2d | 1/3 | 2/3 | 0.53156(2) | 0.01075(1) | 0.0047 |
| | | 1/3 | 2/3 | 0.53196(2) | 0.00572(2) | 0.0077 |
| O1 | 2d | 1/3 | 2/3 | 0.18784(6) | 0.01508(3) | 0.0177 |
| | | 1/3 | 2/3 | 0.18771(7) | 0.00826(4) | 0.0141 |
| O2 | 6g | 0.46162(6) | 0.31411(7) | 0.31376(9) | 0.01715(5) | 0.0328 |
| | | 0.46161(3) | 0.31435(4) | 0.31197(5) | 0.01012(5) | 0.0263 |
| O3 | 6g | 0.21586(7) | 0.07744(8) | 0.76311(9) | 0.01813(6) | 0.0318 |
| | | 0.21552(8) | 0.0765(1) | 0.7631(1) | 0.01229(7) | 0.0295 |

Примечание. Заселенности позиций: 1a – 0.20(3)Ga + 0.80(3)Ge; 3f – 0.60(2)Ga + 0.40(2)Ge.

Таблица 3. Характеристики смещений атомов U_{ij} (\AA^2) в кристалле $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при температурах 295 (верхняя строчка) и 100 К (нижняя строчка) в ангармонической модели

| Атом | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|-----------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| Ca | 0.01421(3) | 0.01781(5) | 0.01155(4) | 0.00890(3) | 0.00039(2) | 0.00078(4) |
| | 0.00780(2) | 0.00975(2) | 0.00587(3) | 0.00487(1) | 0.000405(8) | 0.00081(1) |
| (Ga, Ge)1 | 0.01272(1) | 0.01272(1) | 0.00815(1) | 0.00636(1) | 0 | 0 |
| | 0.00718(1) | 0.00718(2) | 0.00395(2) | 0.00359(1) | 0 | 0 |
| (Ga, Ge)2 | 0.01187(2) | 0.01305(2) | 0.01107(3) | 0.00653(1) | –0.00174(1) | –0.00349(2) |
| | 0.00694(4) | 0.0078(1) | 0.00596(3) | 0.00393(1) | –0.00136(1) | –0.00273(2) |
| Ge3 | 0.01130(2) | 0.01130(2) | 0.00964(3) | 0.00565(1) | 0 | 0 |
| | 0.00640(2) | 0.00640(2) | 0.00440(5) | 0.00320(1) | 0 | 0 |
| O1 | 0.01746(6) | 0.01746(6) | 0.01032(7) | 0.00873(3) | 0 | 0 |
| | 0.00964(6) | 0.00964(6) | 0.0055(1) | 0.00482(3) | 0 | 0 |
| O2 | 0.01257(5) | 0.02389(8) | 0.01488(5) | 0.00903(5) | 0.00086(5) | 0.00541(6) |
| | 0.00753(6) | 0.01446(8) | 0.00841(7) | 0.00551(5) | 0.00018(5) | 0.00307(6) |
| O3 | 0.01692(7) | 0.02337(9) | 0.01747(7) | 0.01261(7) | 0.00293(6) | 0.00722(7) |
| | 0.01136(7) | 0.0168(1) | 0.0115(1) | 0.00908(7) | 0.00186(6) | 0.00533(8) |

(завышенным в 1.5 раза), что корректируется наложением нужной связи на заселенности позиций. Заключительные РМ учитывают расщепление пяти позиций при 295 К и трех – при 100 К (табл. 7–9).

Отметим, что величина и эллипсоидальность ε атомных смещений в РМ меньше, чем в АМ. Расстояния между “расщепленными” атомами (ко-

торые реально находятся в разных элементарных ячейках) оказались довольно малыми 0.08–0.16 \AA (табл. 9) и не сильно меняются с понижением температуры.

Позиция 3f асимметрично разупорядочена для всех 13 исследованных при 295 К кристаллов семейства лангасита [30]. Полученные результаты позволяют предложить следующую модель строе-

Таблица 4. Межатомные расстояния (Å) в кристалле $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при температурах 295 (верхняя строчка) и 100 К (нижняя строчка) в ангармонической модели

| Полиэдр 3e | | Октаэдр 1a | |
|----------------------|------------|---------------------------|------------|
| Ca–O1 × 2 | 2.5909(1) | (Ga,Ge)–O3 × 6 | 1.92860(7) |
| | 2.5864(1) | | 1.9253(4) |
| –O2 × 2 | 2.4287(1) | O3–O3 × 3** | 2.5903(5) |
| | 2.41774(9) | | 2.5829(9) |
| –O2' × 2* | 2.8477(1) | –O3' × 6 | 2.6466(8) |
| | 2.8410(1) | | 2.640(1) |
| –O3 × 2 | 2.3473(1) | –O3'' × 3 | 3.0462(6) |
| | 2.3427(3) | | 3.0595(9) |
| | | | |
| (Ca–O) _{cp} | 2.554 | тетраэдр 3f | |
| | 2.547 | (Ga,Ge)–O2 × 2 | 1.84441(7) |
| O1–O2(O2')** × 4 | 2.9517(3) | | 1.84662(7) |
| | 2.9410(3) | –O3 × 2 | 1.7813(2) |
| –O2 × 2 | 3.5348(1) | | 1.7832(5) |
| | 3.5258(1) | ((Ga,Ge)–O) _{cp} | 1.813 |
| –O3 × 2 | 3.1685(7) | | 1.815 |
| | 3.1667(8) | O2–O2 | 2.7698(6) |
| O2–O2' × 2** | 2.7407(7) | | 2.7756(3) |
| | 2.7380(4) | –O3 × 2 | 2.8148(5) |
| –O2 | 3.7370(5) | | 2.8155(3) |
| | 3.7162(3) | –O3' × 2 | 2.9620(4) |
| O2–O3 × 2 | 3.8640(8) | | 2.9690(5) |
| | 3.8514(9) | O3–O3 | 3.2517(6) |
| O2'–O3 × 2 | 2.9472(5) | | 3.2527(9) |
| | 2.9354(4) | тетраэдр 2d | |
| –O3' × 2 | 3.3575(4) | Ge–O1 | 1.7074(1) |
| | 3.3508(6) | | 1.7087(1) |
| O3–O3** | 2.5903(5) | –O2 × 3 | 1.75901(8) |
| | 2.5829(9) | | 1.76040(8) |
| | | (Ge–O) _{cp} | 1.746 |
| | | | 1.748 |
| | | O1–O2 × 3 | 2.9382(3) |
| | | | 2.9438(3) |
| | | O2–O2' × 3** | 2.7407(7) |
| | | | 2.7380(4) |

* Преобразования симметрии: O2' (x – y, –y, –z); O3' (–x, –x + y, 1 – z); O3'' (–x + y, –x, –1 + z).
 ** Общие ребра полиэдров.

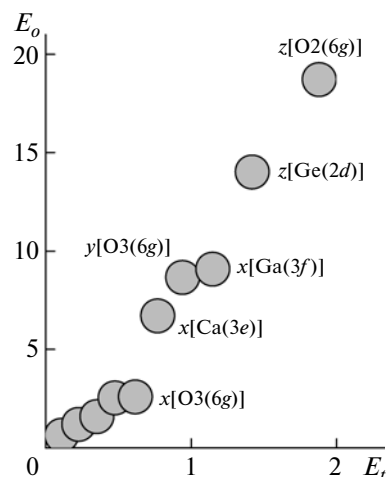


Рис. 5. Сравнение на графике нормальной вероятности координат атомов в кристалле $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при температурах 295 и 100 К; обозначения аналогичны рис. 3.

ния CGG. Позиция 3f и связанная с ней позиция O3(6g) разупорядочены статически (расщеплены) при 100 К. При повышении температуры к ним добавляется динамическое разупорядочение в позиции 3e и позиции O2(6g). Тип разупорядочения в катионной позиции 2d нуждается в уточнении.

Смысл разупорядочения атомов в CGG можно оценить из анализа формы и ориентации эллипсоидов атомных смещений. Рассмотрим область кристалла вблизи оси 3, проходящей через позицию 1a в начале координат (атом (Ga,Ge)(1a)) (рис. 6). Атомы кислорода O3(6g) из октаэдра 1a формируют два треугольника выше и ниже (Ga,Ge)(1a). Над верхним и под нижним кислородными треугольниками располагаются треугольники из атомов (Ga,Ge)(3f). Атомы (Ga,Ge)(3f) и O3(6g) расположены близко к цилиндрической поверхности, ось которой проходит через атом (Ga,Ge)(1a). Более того, в структуре формируются конфигурации из атомов (Ga,Ge)(3f)–O3(6g)–O3(6g)–(Ga,Ge)(3f), напоминающие правую трехзаходную спираль (геликоид). Направление вращения “спирали” задается ориентацией эллипсоидов атомных смещений и отвечает знаку

Таблица 5. Объем V и искажения полиэдров в структуре $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ в ангармонической модели при температуре 295/100 К, охарактеризованные квадратичным удлинением λ и вариацией углов σ² [31]

| Полиэдр | V, Å ³ | λ, отн. ед. | σ ² , град ² |
|-------------|---------------------|---------------|------------------------------------|
| Полиэдр 3e | 27.295(3)/27.073(4) | | |
| Октаэдр 1a | 9.271(2)/9.206(3) | 1.0210/1.0223 | 70.7/74.7 |
| Тetraэдр 3f | 2.9080(2)/2.9191(6) | 1.0343/1.0340 | 152.2/150.7 |
| Тetraэдр 2d | 2.6841(1)/2.6871(1) | 1.0121/1.0129 | 55.3/59.1 |

Таблица 6. Характеристики уточнения ангармонической (AM) и расщепленной (PM) моделей для кристалла $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при температурах 295 и 100 К по кросс-наборам данных

| T , К | Модель | N_{refl} | $R1_{ave}(F)$, % | N_{par} | $R1(F)$, % | $wR2(F)$, % |
|---------|--------|------------|---------------------|-----------|---------------|----------------|
| 295 | AM | 3754 | 0.539 | 94 | 0.675 | 0.604 |
| | PM | | | 70 | 0.743 | 0.674 |
| 100 | AM | 3632 | 0.897 | 72 | 0.898 | 0.698 |
| | PM | | | 56 | 0.945 | 0.738 |

Примечание. N_{refl} – число независимых рефлексов; N_{par} – число уточняемых параметров; $R1_{ave}$ – R -фактор усреднения структурных факторов из независимых наборов при объединении данных в кросс-набор; $R1(|F|)$, $wR2(|F|)$ – невесовой и весовой R -факторы уточнения модели.

Таблица 7. Координаты, эквивалентные тепловые параметры $U_{эКВ}$ и эллипсоидальность ε смещений атомов в модели с расщеплением пяти атомных позиций в структуре $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при температуре 295 К; атомы “второй” ячейки помечены индексом #

| Атом | x/a | y/b | z/c | $U_{эКВ}$, Å^2 | ε |
|------|------------|-----------|------------|--------------------------|---------------|
| Ca | 0.4237(3) | 0 | 0 | 0.01373(9) | 0.0130 |
| Ca# | 0.4141(4) | 0 | 0 | 0.0138(1) | 0.0198 |
| Ga1 | 0 | 0 | 0 | 0.0108(2) | 0.0135 |
| Ge1 | 0 | 0 | 0 | 0.01134(6) | 0.0128 |
| Ga2 | 0.75750(5) | 0 | 1/2 | 0.01032(3) | 0.0117 |
| Ge2 | 0.77103(8) | 0 | 1/2 | 0.01222(5) | 0.0303 |
| Ge3 | 1/3 | 2/3 | 0.5242(3) | 0.01036(5) | 0.0110 |
| Ge3# | 1/3 | 2/3 | 0.5426(4) | 0.00991(6) | 0.0119 |
| O1 | 1/3 | 2/3 | 0.18787(7) | 0.01510(4) | 0.0176 |
| O2 | 0.461(2) | 0.307(2) | 0.308(1) | 0.0148(7) | 0.0205 |
| O2# | 0.463(3) | 0.325(2) | 0.321(2) | 0.016(2) | 0.0264 |
| O3 | 0.2122(3) | 0.0727(3) | 0.7600(4) | 0.0206(4) | 0.0460 |
| O3# | 0.2215(4) | 0.0853(4) | 0.7691(5) | 0.0136(2) | 0.0068 |

Таблица 8. Координаты, эквивалентные тепловые параметры $U_{эКВ}$ и эллипсоидальность ε смещений атомов в модели с расщеплением трех атомных позиций в структуре $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ при температуре 100 К; атомы “второй” ячейки помечены индексом #

| Атом | x/a | y/b | z/c | $U_{эКВ}$, Å^2 | ε |
|------|------------|------------|------------|--------------------------|---------------|
| Ca | 0.41995(1) | 0 | 0 | 0.00763(1) | 0.0121 |
| Ga1 | 0 | 0 | 0 | 0.0033(2) | 0.0037 |
| Ge1 | 0 | 0 | 0 | 0.00699(5) | 0.0151 |
| Ga2 | 0.75904(8) | 0 | 1/2 | 0.00559(3) | 0.0081 |
| Ge2 | 0.7692(1) | 0 | 1/2 | 0.00756(6) | 0.0325 |
| Ge3 | 1/3 | 2/3 | 0.5225(2) | 0.00481(6) | 0.0239 |
| Ge3# | 1/3 | 2/3 | 0.5461(4) | 0.00430(8) | 0.0330 |
| O1 | 1/3 | 2/3 | 0.18761(8) | 0.00830(5) | 0.0144 |
| O2 | 0.46156(4) | 0.31429(4) | 0.31193(6) | 0.01021(6) | 0.0264 |
| O3 | 0.2129(3) | 0.0721(3) | 0.7605(5) | 0.0156(4) | 0.0475 |
| O3# | 0.2197(4) | 0.0840(4) | 0.7687(6) | 0.0075(2) | 0.0088 |

Таблица 9. Некоторые межатомные расстояния (Å) в кристалле $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ в расщепленной модели при температурах 295 (верхняя строчка) и 100 К (нижняя строчка), атомы “второй” ячейки помечены индексом #

| 3e-полиэдр* | | 3f-тетраэдр | |
|--|-----------|-------------------------------------|-----------|
| Ca–O1 × 2 | 2.5833(5) | Ga2–O2 × 2 | 1.836(10) |
| Ca [#] –O1 × 2 | 2.6028(8) | | 1.8267(4) |
| Ca–O2 × 2 | 2.432(10) | Ge2–O2 × 2 | 1.87(2) |
| Ca [#] –O2 [#] × 2 | 2.42(2) | | 1.8808(7) |
| Ca–O2' × 2** | 2.80(1) | Ga2–O3 × 2 | 1.808(2) |
| Ca [#] –O2' [#] × 2** | 2.92(2) | | 1.809(2) |
| Ca–O3 × 2 | 2.382(3) | Ge2–O3 × 2 | 1.750(3) |
| Ca [#] –O3 [#] × 2 | 2.296(5) | | 1.757(3) |
| (Ca–O) _{cp} | 2.549 | (Ga2–O) _{cp} | 1.822 |
| (Ca [#] –O [#]) _{cp} | 2.560 | | 1.818 |
| | | (Ge2–O) _{cp} | 1.810 |
| | | | 1.819 |
| Расщепление позиций | | 2d-тетраэдр | |
| Ca–Ca [#] | 0.077(4)* | Ge3–O1 | 1.671(1) |
| Ga2–Ge2 | 0.1092(4) | | 1.664(1) |
| | 0.082(1) | Ge3 [#] –O1 | 1.762(2) |
| Ge3–Ge3 [#] | 0.091(2) | | 1.781(2) |
| | 0.117(2) | Ge3–O2 × 3 | 1.77(1) |
| O2–O2 [#] | 0.16(2)* | | 1.7843(5) |
| O3–O3 [#] | 0.102(3) | Ge3 [#] –O2 × 3 | 1.75(2) |
| | 0.093(3) | | 1.7334(7) |
| | | (Ge3–O) _{cp} | 1.745 |
| | | | 1.754 |
| | | (Ge3 [#] –O) _{cp} | 1.753 |
| | | | 1.745 |

* Расщепление только при 295 К.

** Преобразование симметрии: O2' (x – y, –y, –z).

вращения кристаллом плоскости поляризации света. В геометрии для “равномерно растянутой” спирали угол между главной осью эллипсоида и осью c должен быть близок к 60°. Реально он немного различается для катионов и анионов. Например, из-за “соседства” на цилиндрической поверхности двух анионов этот угол увеличивается до 70°. Отметим, что при других ориентациях атомных эллипсоидов такие спирали нельзя было бы выделить. Для левовращающих кристаллов [3]

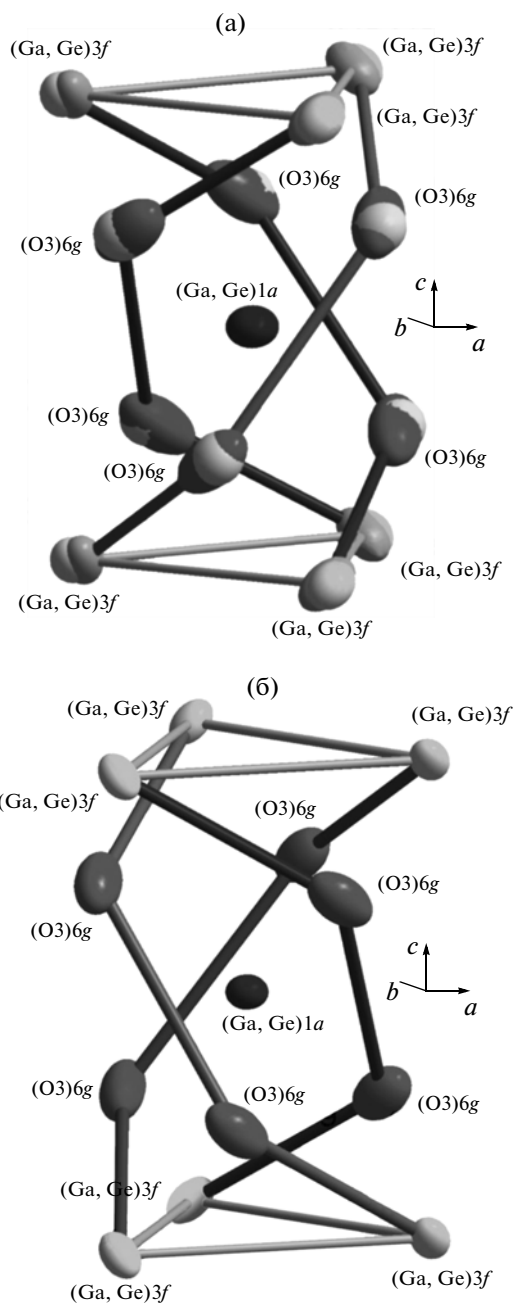


Рис. 6. Конфигурация из шести атомов (Ga,Ge)(3f) и шести атомов O3(6g) в двух соседних ячейках, формирующая трехзаходную спираль (295 К). Атомы (Ga,Ge) в позиции 1a находятся в начале координат. Правая спираль (a) – изученный кристалл CGG правой конфигурации для PM; атомы Ge в расщепленной позиции 3f находятся ближе к оси спирали, им соответствуют атомы O3(6g) с менее вытянутыми эллипсоидами смещений (светлые). Левая спираль (б) – кристалл CGG левой конфигурации, в котором наблюдается вращение плоскости поляризации света влево [3].

такая “спираль” является левозаходной (рис. 6б). По существу это имитация “винтовой оси симметрии”, формируемой эллипсоидами катионов (Ga,Ge)(3f) и анионов O3(6g), период которой ра-

вен 3с. Количественные характеристики “спирали” (изменение степени сжатия/растяжения и, главное, само направление вращения) определяются асимметрией кристаллических полей, т.е. (в контексте данной статьи) разупорядочением позиций 3f и O3(6g). Вероятно, полученные экспериментальные факты могут быть использованы при объяснении феномена хиральности и величины вращения плоскости поляризации света. Таким образом, вероятность образования геликоида из ионов в позиции 3f, расположенных в соседних ячейках по оси с, со структурной точки зрения весьма велика. Такая структурная особенность может способствовать возникновению мультиферроидных свойств кристаллов этого семейства с магнитными 3d-ионами в позиции 3f.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Прецизионное рентгеноструктурное исследование кристаллов CGG при температурах 295 и 100 К привело к воспроизводимым результатам высокой относительной точности. Качество исследования обусловлено использованием экспериментальных данных высокого разрешения ($\sin\theta/\lambda_{\max} \approx 1.35 \text{ \AA}^{-1}$), коррекцией систематических ошибок в данных с учетом специфики CCD-дифрактометра и низкотемпературного эксперимента. Это позволило надежно зафиксировать разупорядочение ряда атомных позиций. Установлено, что и при 295, и при 100 К катионная позиция 3f и связанная с ней общая позиция атома O3(6g) являются асимметрично разупорядоченными. В целом разупорядочение позиций таково, что вероятность образования геликоида из катионов в позиции 3f, расположенных в соседних ячейках по оси с, со структурной точки зрения весьма велика. Такая структурная особенность может объяснить проявление мультиферроидных свойств кристаллами семейства лангасита с магнитными 3d-ионами.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Структурная диагностика материалов” ИК РАН при финансовой поддержке Ведущих научных школ (грант № НШ-2883.2012.5) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-02-12089-офи-м).

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. IEEE/EIA Intern. Frequency Control Symp., Kansas City, Missouri, USA, 2000. P. 133.
3. Милль Б.В., Клименкова А.А., Максимов Б.А. и др. // Кристаллография. 2007. Т. 520. № 5. С. 841.
4. Kaminskii A.A., Belokoneva E.L., Mill B.V., et al. // Phys. Status. Solidi. A. 1984. V. 86. P. 345.
5. Калдыбаев К.А., Константинова А.Ф., Перекалина З.Б. Гиротропия одноосных поглощающих кристаллов. М.: Ин-т соц.-экон. и произв.-экол. проблем инвестирования, 2000. 294 с.
6. Robert J., Simonet V., Ballou R., et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 197205.
7. Zorko A., Bert F., Mendels P., et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 147201.
8. Marty K., Bordet P., Simonet V., et al. // Phys. Rev. B. 2010. V. 81. P. 054416.
9. Lyubutin I.S., Naumov P.G., Mill B.V. // Europhys. Lett. 2010. V. 90. P. 67005.
10. Максимов Б.А., Молчанов В.Н., Милль Б.В. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 5. С. 813.
11. Дудка А.П., Читра Р., Чоудхури Р.Р. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 6. С. 1119.
12. Дудка А.П., Милль Б.В., Писаревский Ю.В. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 4. С. 599.
13. Белоконева Е.Л., Буташин А.В., Симонов М.А. и др. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1099.
14. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
15. Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А. // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 818.
16. Дудка А.П. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
17. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
18. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
19. Le Page Y., Gabe E.J. // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. P. 254.
20. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 27.
21. Dudka A. // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 83.
22. Hamilton W.C. // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 502.
23. Abrahams S.C., Keve E.T. // Acta Cryst. A. 1971. V. 27. P. 157.
24. Дудка А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.
25. Su Z., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1998. V. 54. P. 646.
26. Petricek V., Dusek M., Palatinus, L. Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
27. Flack H. D. // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 876.
28. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 56.
29. Дудка А.П., Милль Б.В. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 3. С. 478.
30. Дудка А.П. Дис. “Разработка и экспериментальная реализация метода получения точных и воспроизводимых структурных параметров из дифракционных данных” д-ра физ.-мат. наук. М., ИК РАН, 2012.
31. Robinson K., Gibbs J.V., Ribbe P.H. // Science. 1971. V. 172. P. 567.