

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.07; 541.18.053; 548.313.2

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ
 $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ И ИХ УПОРЯДОЧЕНИЕ.8. ДЕФЕКТНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $Sr_{0.71}Ce_{0.29}F_{2.29}$

© 2013 г. Е. А. Сульянова, Д. Н. Каримов, Б. П. Соболев

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: sulyanova@gmail.com

Поступила в редакцию 26.09.2012 г.

Методом рентгеноструктурного анализа исследован монокристалл конгруэнтно плавящегося состава нестехиометрической фазы $Sr_{0.71}Ce_{0.29}F_{2.29}$, кристаллизующейся в структурном типе CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Обнаружены вакансии в основной позиции фтора (8c) и междоузельные анионы в двух позициях 32f. Соотношение дефектов структуры в изученном твердом растворе $Sr_{0.71}Ce_{0.29}F_{2.29}$ соответствует тетраэдрической конфигурации кластера дефектов $\{Sr_{4-n}Ce_nF_{26}\}$.

DOI: 10.7868/S0023476113040218

ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает цикл публикаций [1–7], 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 их дефектной кристаллической структуры и выявлению ее связи с некоторыми структурно-чувствительными свойствами.

Структурный тип флюорита, в котором кристаллизуются MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$), обладает высокой изоморфной емкостью по отношению к ионам редкоземельных элементов ($R = La-Lu, Y$). Низкая плотность заполнения пространства в структуре флюорита обеспечивает достаточно свободное пространство для внедрения ионов фтора, компенсирующих разницу в зарядах M^{2+} и R^{3+} . Неустойчивость кубического окружения катионов в структурном типе флюорита также является фактором, способствующим гетеровалентным изоморфным замещениям, при которых это кубическое окружение нарушается. Правильный куб является энергетически наименее устойчивой конфигурацией из всех полиэдров с восемью вершинами. Изоморфное вхождение в структуру R^{3+} и дополнительных ионов фтора провоцирует перестройку кубического окружения катионов. При этом восьмерное окружение может сохраняться, но при другом полиэдре. Благодаря этому в системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) образуются обширные области гомогенности гетеровалентных твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ со структурой флюорита.

В большинстве систем SrF_2-RF_3 на кривых плавления нестехиометрических флюоритовых фаз присутствуют максимумы. Составу максимуму

ма отвечает фаза с конгруэнтным характером плавления. В кристаллической буле конгруэнтного состава отсутствует распределение примеси по длине. Данный кристалл растет без ячеистой субструктуры и характеризуется хорошим оптическим качеством.

Образование максимума на кривой плавления – результат химических взаимодействий компонентов, которые должны отражаться в изменении дефектной структуры кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$. До настоящего времени систематической работы по изучению кристаллической структуры конгруэнтно плавящихся составов флюоритовых нестехиометрических фаз не проводилось. Задача настоящей работы – изучить дефектную структуру монокристалла $Sr_{0.71}Ce_{0.29}F_{2.29}$ конгруэнтного состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика роста, морфология кристаллов и их препарирование описаны в [1]. Для рентгеноструктурного анализа отбирались оптически однородные участки, которые обкатывались в сферы. Параметры дифракционного эксперимента приведены в табл. 1.

Уточнение структуры $Sr_{0.71}Ce_{0.29}F_{2.29}$ проводилось в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с использованием программы JANA2006 [8]. В процессе уточнения в экспериментальный массив интенсивностей вводилась поправка на изотропную экстинкцию в приближении Беккера–Коппенса [9] (I тип, распределение блоков мозаики по закону Лорентца). При уточнении ангармонических компонентов тензора тепловых колебаний атомов использовалось разложение температурного множителя в

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$

Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, 4
* a , Å	5.8403(5)
V , Å ³	199.21
D_x , г/см ³	4.8782
Излучение, λ , Å	$\text{MoK}\alpha$, 0.71073
μ , мм ⁻¹	25.519
T , К	295
Диаметр сферы, мм	0.170
Дифрактометр	CAD-4 Enraf Nonius
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
Учет поглощения, T_{\min} , T_{\max}	0.0873, 0.1597
θ_{\max} , град	74.57
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)	4122/139, 0.0237/139
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	11
Весовая схема	$1/[\sigma^2(I) + (0.0045 I)^2]$
$R1/wR2$ по $N2$	0.006/0.0167
S	1.00
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.24/0.23
Программы	JANA2006

* Параметр ячейки рассчитан по рентгенограмме порошка.

ряд Грама-Шарлье [10] до третьего порядка. МНК проводили по F^2 с использованием атомных кривых рассеяния [10].

Состав исследуемого кристалла по параметру решетки из рентгенограммы порошка [1] определен как $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$.

Разностный синтез электронной плотности для $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$ в плоскости (110) показан на рис. 1а. Синтез построен после вычитания катионов (Sr^{2+} , Ce^{3+}), для которых задана смешанная кривая рассеяния, и анионов в основной позиции $F_{(8c)}$. Уточнена заселенность позиции основных ионов фтора $F_{(8c)}$.

Оставшийся на разностных синтезах (рис. 1а) максимум электронной плотности в позиции $32f$ соответствует междуузельным ионам фтора $F_{\text{int}(32f)1}$ (рис. 2). Электронная плотность вблизи позиции $F_{(8c)}$ соответствует сместившимся из своих позиций (релаксировавшим $F_{(8c)} \rightarrow F_{\text{int}(32f)1}$) анионам фтора $F_{\text{int}(32f)1}$. Характер распределения электронной плотности на разностном синтезе (рис. 1а) вблизи позиции $F_{(8c)}$ свидетельствует об

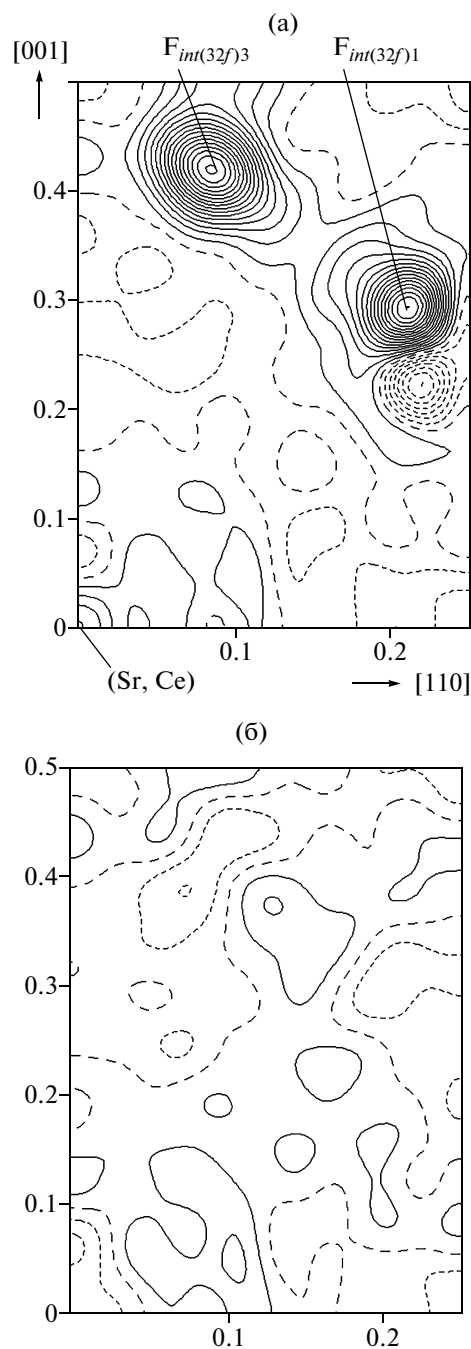


Рис. 1. Разностный (а) и нулевой (б) синтезы электронной плотности для кристалла $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$. Шаг изолиний – 0.1 э/Å³. Сплошные линии – положительная электронная плотность, пунктир – отрицательная, широкий пунктир – нулевой уровень. Координатная сетка приведена в долях элементарной ячейки.

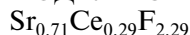
отклонении тепловых колебаний атома $F_{(8c)}$ от гармонического закона.

На последнем этапе уточнения суммарное количество анионов было зафиксировано в соответствии с составом кристалла на уровне 9.16 атомов

на ячейку. Нулевой синтез электронной плотности показан на рис. 1б.

Координаты и тепловые параметры атомов для $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$ даны в табл. 2. Стандартные отклонения рассчитаны при уточнении каждого параметра отдельно.

КЛАСТЕРНАЯ МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ ФАЗЫ



Уточнение структуры $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$ приводит к кластерной модели строения кристалла на основе тетраэдрического кластера (ТК) $\{\text{R}_4\text{F}_{26}\}$ [11].

Вокруг тетраэдрического кластерного анионного ядра $\{\text{F}_4\}$, образованного анионами $\text{F}_{int(32f)3}$, располагаются четыре катиона (Sr^{2+} , Ce^{3+}), которые статистически распределены по полиэдрам с координационным числом 10. Конфигурация дефектного кластера такова, что в его составе оказываются катионы Sr^{2+} с анионным окружением (координационное число 10), отличающимся от кубического окружения катионов атомами фтора в структуре SrF_2 .

Таким образом, состав ТК выражается кристаллохимической формулой $\{\text{Sr}_{4-n}\text{Ce}_n\text{F}_{26}\}$. Для сохранения электронейтральности ТК должен содержать не больше трех катионов Ce^{3+} ($n \leq 3$). Если $n > 4$, то в структуре должен присутствовать еще один анион фтора.

Состав ТК в $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$ можно рассчитать из заселенности позиции, занимаемой анионами $\text{F}_{int(32f)3}$:

$$m = 4 / (Q_{\text{F}_{int(32f)3}});$$

$$q_{\text{Ce}} = m4x;$$

$$q_{\text{Sr}} = 4 - q_{\text{Ce}};$$

где m – количество ячеек, приходящееся на один ТК; q – количество соответствующих атомов в ТК; Q – заселенность позиции. $q_{\text{Ce}} = 2.89$, $q_{\text{Sr}} = 1.11$.

Релаксация анионной подрешетки вокруг ТК возникает по причине выравнивания межатомных расстояний при деформации кристаллической решетки, обусловленной образованием ТК.

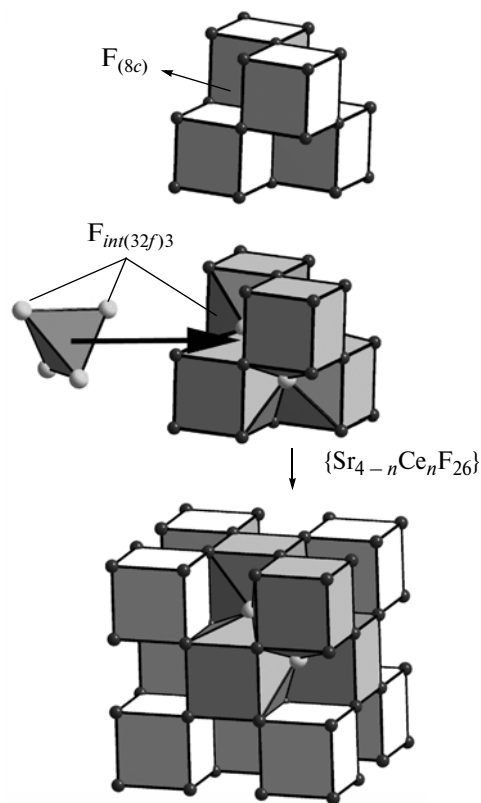


Рис. 2. Тетраэдрический кластер $\{\text{Sr}_{4-n}\text{Ce}_n\text{F}_{26}\}$ в структуре флюорита.

ВЫВОДЫ

Методом рентгеноструктурного анализа изучено строение нестехиометрической флюоритовой фазы $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$ с конгруэнтным плавлением и установлена ее принадлежность к структурному типу флюорита.

В кристалле $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$ обнаружены вакансии в основной анионной позиции 8с и междоузельные ионы фтора в позиции 32f – $\text{F}_{int(32f)3}$. Отношение количества атомов фтора $\text{F}_{int(32f)3}$ к числу вакансий составляет приблизительно 1.5, что соответствует образованию тетраэдрических анионных группировок $\{\text{F}_4\}$, составляющих анионное ядро ТК.

Таблица 2. Координаты и тепловые параметры атомов в структуре $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$

Атом	Позиция	Заселенность*	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{изо}}$ ($B_{\text{экв}}$)
Sr, Ce	4a	0.71, 0.29	0	0	0	0.907(2)
**F _(8c)	8c	0.7806	1/4	1/4	1/4	1.438(9)
F _{int(32f)1}	32f	0.0410(5)	0.294(3)	0.294(3)	0.294(3)	1.9(2)
F _{int(32f)3}	32f	0.0501(6)	0.413(1)	0.413(1)	0.413(1)	1.8(1)

* Заселенность F_(8c) рассчитана по формуле $Q_{\text{F}(8c)} = 9.16 - Q_{\text{F}_{int(32f)1}} - Q_{\text{F}_{int(32f)3}}$.

** $B_{11} = 1.05(2) \times 10^{-2}$, $C_{123} = 2.3(3) \times 10^{-3}$.

Для описания строения твердого раствора $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$ предложена тетраэдрическая конфигурация кластера дефектов $\{M_{4-n}R_nF_{26}\}$.

Расчет катионного состава ТК показал, что в среднем кластер содержит 2.89 атома Ce и 1.11 атома Sr.

Данные о кристаллической структуре $\text{Sr}_{0.71}\text{Ce}_{0.29}\text{F}_{2.29}$ депонированы в банк данных неорганических соединений (ICSD № 425202).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Президента РФ (грант по поддержке научных школ РФ № НШ-65636.2010.2) и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы” (Государственный контракт от 12 июля 2012 года № 16.523.11.3005).

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.В., Чувильдеев В.Н. и др.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 151.
7. *Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 79.
8. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
9. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. № 2. P. 129.
10. International Tables for Crystallography V. C / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
11. *Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И.* // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 10. С. 1398.