

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736

К 70-летию Института кристаллографии РАН

ОБНАРУЖЕНИЕ РАЗЛИЧИЙ В ДИФFUЗНОМ РАССЕЙЯНИИ  
ОТ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$   
И  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  С РАЗНЫМИ ТИПАМИ КЛАСТЕРОВ СТРУКТУРНЫХ  
ДЕФЕКТОВ© 2013 г. А. П. Дудка, Б. П. Соболев, **В. И. СИМОНОВ**

Институт кристаллографии РАН, Москва

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

Поступила в редакцию 04.12.2012 г.

Реализован новый подход к использованию диффузного рассеяния (ДР) для изучения дефектной структуры кристаллов на лабораторных источниках излучения, включающий в себя: выбор кристаллов с высокой концентрацией структурных дефектов (сильно нестехиометрических фаз  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ); применение метода межэкспериментальной минимизации (экспериментального сравнения) для выделения слабого полезного сигнала ДР из суперпозиции сигналов разной природы; выбор базовой модели на основе контрольной информации из прецизионного исследования вклада структурных дефектов в брэгговские отражения. Для кристаллов  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  с разными типами кластеров структурных дефектов, определенных по данным брэгговской дифракции, зарегистрированы существенно разные дифракционные картины ДР. Эксперименты при 90–100 К доказали, что ДР вызвано кластерами с устойчивыми конфигурациями атомов, а не их согласованными тепловыми колебаниями. Предлагаемый набор методов можно эффективно использовать для диагностики наноматериалов.

DOI: 10.7868/S0023476113060088

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие методов определения строения объектов нанометровых размеров является одной из важных задач диагностики наноструктурированных кристаллов (НСК) на ближайшие десятилетия [1]. Для таких материалов характерны конгломераты примесных атомов в кристаллической матрице, называемые кластерами.

Дифракционная картина от кристалла с кластерами имеет по крайней мере две составляющие. Во-первых, информация об усредненной структуре (о дальнем порядке) содержится в интенсивных и локализованных брэгговских отражениях. Малые изменения интенсивности этих отражений можно обнаружить при прецизионных исследованиях кристаллов с дефектами, но получаемая таким образом информация о взаимодействии атомов (о ближнем порядке) носит ограниченный характер, так как брэгговский сигнал суммирует вклады отдельных атомов. Во-вторых, пространство между брэгговскими отражениями заполнено непрерывным (слабоструктурированным) диффузным рассеянием (ДР), главной причиной которого является разупорядочение (локальное аperiодическое отклонение от дальнего порядка), вызываемое образованием структурных дефектов. При этом имеет место некоторая корреляция (взаимодействие) между ближайшими атомами и формируется ближний

порядок. При расчете интенсивности ДР суммируются парные функции атомов. Поэтому в ДР рентгеновских лучей и нейтронов содержится прямая информация о взаимодействии между атомами в кристалле [2].

Так как от различного вида дефектов зависит большое число полезных физических свойств кристаллов, работы по использованию ДР интенсивно растут во всем мире. Поскольку линейные размеры структурных дефектов и особенно их ассоциатов лежат в нанометровом диапазоне, речь идет о развитии методов нанодиагностики.

При исследовании ДР возникают следующие трудности. Наблюдение и интерпретация ДР затруднены слабой интенсивностью сигнала, который в  $10^3$ – $10^4$  раз слабее брэгговского как по своей природе (слабая интерференция), так и из-за низкой концентрации рассеивателей. Нет примеров успешного практического применения метода определения пробной модели дефектов из первых принципов по ДР, подобного расшифровке кристаллических структур по данным брэгговского рассеяния (“фазовая проблема”).

Для увеличения интенсивности ДР используют синхротронные источники и установки на ядерных реакторах. Часто для этого конструируют специальные дифрактометры, так как использование коммерческих моделей не оптимально. Руководства к программному обеспечению ос-

новых фирм-производителей дифрактометров (Agilent, Bruker, Rigaku) не раскрывают информацию о форматах записи дифракционных картин, что необходимо для анализа ДР. Высокая концентрация структурных дефектов или их частичное упорядочение должны привести к увеличению интенсивности ДР. Однако этот путь далеко не всегда возможен. Для него требуются кристаллы, допускающие внедрение высоких концентраций структурных дефектов.

Публикации о попытках решения фазовой проблемы по ДР ограничены рассмотрением модельных объектов [3]. Стандартный подход к извлечению информации о дефектной структуре из ДР состоит в получении экспериментальных данных, выбору стартовой модели на основании предыдущего опыта и перебору параметров этой модели в широких пределах методом Монте-Карло [4]. Если не удастся достичь согласования модельных и экспериментальных данных, процедура повторяется для другой стартовой модели. Критерии отбора моделей часто качественные, визуальные. Количественные критерии, подобные  $R$ -факторам классического структурного анализа, используются редко, а при использовании демонстрируют недостаточно хорошее согласование в несколько десятков процентов. Ограниченность общепринятого подхода состоит в множественности и гипотетичности моделей; недостаточно хорошее качество эксперимента (слабая интенсивность) делает интерпретацию неоднозначной.

В работах с использованием фурье-преобразования финитных функций были определены требования к данным ДР, выполнение которых необходимо для восстановления строения наночастиц [5]. Далее для расшифровки структуры наночастиц было предложено использовать функцию Паттерсона [6] и проведено успешное восстановление строения модельного свободного нанокластера по симулированным данным [7]. Однако обработка реальных экспериментальных данных (для возможно взаимодействующих кластеров в кристаллической матрице) к успеху не привела [8]. Основными причинами неудачи стали экспериментальные сложности. Подобные проблемы достаточно часты [9, 10].

В настоящей работе, продолжающей цикл работ [5–8], сообщается о преодолении сложностей регистрации ДР.

#### ВОЗМОЖНОСТЬ РЕГИСТРАЦИИ ДИФFUЗНОГО РАССЕЙАНИЯ НА ЛАБОРАТОРНЫХ ИСТОЧНИКАХ ИЗЛУЧЕНИЯ

Апробируемый подход интегрирует три основных компонента. Это не только позволило на-

блюдать ДР на лабораторном источнике излучения, но и частично его интерпретировать.

Для увеличения интенсивности диффузного сигнала в качестве объектов взяты кристаллы с высокой концентрацией дефектов – сильно нестехиометрические НСК  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  [11] –  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.0}$ . Первое наблюдение ДР в кристаллах нестехиометрической флюоритовой фазы  $\text{Ca}_{1-x}\text{Tm}_x\text{F}_{2+x}$  на лабораторном источнике рентгеновского излучения проведено методом фоторегистрации в 1974 г. в ИК РАН [12]. Обнаружено, что при росте содержания  $\text{TmF}_3$  ДР ослабляется, а в предельном случае в этих областях лауэграмм остаются только сверхструктурные брэгговские рефлексы от монокристаллов упорядоченной фазы  $\text{Ca}_8\text{Tm}_5\text{F}_{31}$  [12]. В [13] изучено строение кристалла  $\text{Ca}_{0.94}\text{Y}_{0.06}\text{F}_{2.06}$  по ДР на импульсном источнике нейтронов, т.е. при высокой интенсивности излучения, и показано, что с ростом температуры происходит изменение типа кластера. Образование нанометровых кластеров структурных дефектов в НСК  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  доказано и методами рентгендифракционного анализа, и другими. Признаками кластера в таких НСК является отличающийся от кристаллической матрицы качественный (элементный) состав и локальное окружение катионов. Показано, что типом кластеров (конфигурацией составляющих его атомов) можно управлять, меняя состав кристаллов и температуру их получения. Рентгено- и нейтронно-дифракционными методами определены конфигурации кластеров для ряда кристаллов флюоритовых фаз  $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , число которых превышает 50. Проявления сильной нестехиометрии в структурном типе флюорита охарактеризованы недавно в [14, 15, Part 2]. Фазовые диаграммы всех систем  $\text{MF}_m-\text{RF}_n$  ( $m < n \leq 4$ ), в которых образуются нестехиометрические фазы не только флюоритового, но и других структурных типов, обобщены в [15, Part 1]. Согласно результатам изучения родственных кристаллов  $\text{Ca}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{F}_{2.35}$  [16] и  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  [17, 18] в  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  можно предположить разный тип кластеров.

Метод межэкспериментальной минимизации (экспериментального сравнения) [19, 20] использован для сравнения дифракционных картин от кристаллов с кластерами предположительно разного типа и от кристалла-репера – чистого  $\text{CaF}_2$ . Для исключения из анализа особенностей ДР, связанных с динамикой решетки, сравниваются дифракционные картины при разных температурах. Предлагаемый метод использует средства калибровки дифрактометра [21], специальные задания на съемку взаимосвязанных “диффузных” и “брэгговских” частей экспериментальных данных и направлен на получение воспроизводимых результатов в повторных исследованиях [22].

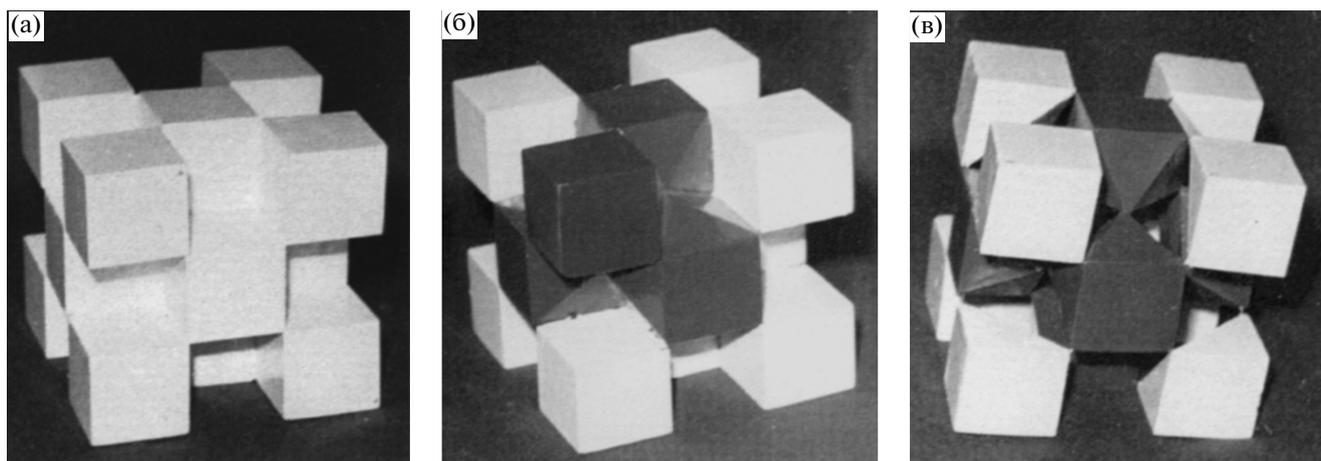


Рис. 1. Полиэдрические модели флюорита  $\text{CaF}_2$  (а), тетраэдрического кластера (б); октаэдро-кубического кластера (в).

Для предлагаемых здесь объектов — нестехиометрических кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  — обоснованную стартовую модель можно получить из прецизионного исследования вклада структурных дефектов в брэгговские отражения еще до решения фазовой проблемы. Такая информация о типе и строении кластера делает возможной независимую проверку результатов в последующем моделировании кластеров по ДР.

В целом, предлагаемый здесь подход значительно отличается от общепринятого.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Краткое описание кластеров.** Кристалл  $\text{CaF}_2$  состоит из атомов фтора, расположенных по вершинам кубов, в центрах которых находятся атомы кальция (рис. 1а). При гетеровалентном замещении  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{R}^{3+}$  в  $\text{CaF}_2$  разница зарядов компенсируется дополнительными ионами фтора. Размер центральной кубической (октаэдрической) пустоты структуры типа флюорита недостаточен для размещения в ее центре дополнительных ионов фтора. Это приводит к размещению части ионов  $\text{F}_{int}$  в других междоузельных позициях. Они составляют анионное ядро кластера, несущее избыточный отрицательный заряд. В кластер включены также катионы ( $\text{R}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) с отличающимся от матрицы локальным (кубическим) окружением, вакансии фтора в основном мотиве  $V_F$  и ионы фтора основного мотива, причем в кластерах сосредоточено большинство структурных дефектов. Именно эта особенность дефектного строения флюоритовых нестехиометрических фаз  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  делает их НСК. Методами структурного (рентгено- и нейтронно-дифракционного) анализа в кристаллах  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  найдены две позиции  $\text{F}_{int}$  в пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ :  $\text{F}(32f)$  и  $\text{F}(48i)$ . Им отвечают две разные

конфигурации катионов  $\text{R}^{3+}$  и названные по их расположению два типа кластеров — тетраэдрический (ТК) (рис. 1б) и октаэдро-кубический (ОКК) (рис. 1в).

На первом этапе исследования ДР на лабораторном источнике излучения важно установить различия картин ДР от кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$  с разным типом кластеров.

Монокристаллы  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  получены из расплава методом направленной кристаллизации во фторирующей атмосфере. Они не подвергались отжигу, и состояние их дефектного строения характеризуется термином “*as grown*”. В качестве эталона взяты кристаллы  $\text{CaF}_2$ , выращенные в тех же условиях из фторированной шихты.

Образцы для дифракционного исследования получены обкаткой. Они имели гладкую поверхность, были оптически прозрачными, форма их близка к сферической (диаметром  $\sim 0.30$  и  $\sim 0.15$  мм для каждого из составов). Было проведено 14 дифракционных экспериментов с образцами разного размера и состава: на дифрактометре Xcalibur S (Agilent) с двумерным CCD-детектором Sapphire3 при температурах 295 и 90–100 К и на CAD4F (Enraf-Nonius) с точечным детектором при 295 К. Повторные эксперименты при одной температуре различались ориентацией образца.

Для  $\text{CaF}_2$  средние по повторным экспериментам параметры ячейки составили  $a = 5.465(3)$  Å (295 К). Для  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  получено  $a = 5.5381(6)/5.5202(1)$  Å (при 295 и 95 К соответственно), а для  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  значение  $a = 5.4784(1)/5.4623(1)$  Å (295/100 К). Составы выбранных для исследования частей кристаллических буль при получении их направленной кристаллизацией могут отличаться от соотношений компонентов, задаваемых по шихте [23]. Поэтому для их уточнения использованы линейные зави-

симости вида  $a = a_0 + kx$  параметров решетки от мольной доли ( $x$ )  $RF_3$  (при  $a_0 = 5.46296$  по [24]). Согласно расчетам, составы изученных кристаллов приняты как  $Ca_{0.87}La_{0.13}F_{2.13}$  и  $Ca_{0.92}Er_{0.08}F_{2.08}$ .

Съемка на CCD-дифрактометре состояла из двух частей. “Брэгговская” часть обеспечивала измерение достаточного числа рефлексов для калибровки дифрактометра [21] в полной сфере обратного пространства с максимально возможным разрешением по  $\sin\theta/\lambda|_{\max} \approx 1.34 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2\theta|_{\max} \approx 150^\circ$ ). Это задание является переработанным для уменьшения избыточности и сокращения времени эксперимента заданием [21].

“Диффузная” часть повторяла первые три области непрерывного сканирования (рана) “брэгговской” части, но с уменьшенным шагом сканирования до  $0.05^\circ$ – $0.1^\circ$  и увеличенной экспозицией до 30–60 с. Такая схема измерений позволяет провести коррекцию “диффузной” части с использованием калибровки, полученной по “брэгговской” части. Сама она содержит слишком мало брэгговских рефлексов для калибровки, а провести полный эксперимент с “диффузным” качеством затруднительно по временным ограничениям.

Реконструкция ДР проводилась с использованием “диффузной” части, а уточнение модели структуры и определение стартовой модели кластеров – с использованием “брэгговской” части данных или по данным, измеренным на дифрактометре с точечным детектором.

Использованы следующие методы обработки данных по программе ASTRA [25]. Коррекция на эффект теплового диффузного рассеяния (ТДР) по [26] с упругими константами [27]. Коррекция на поглощение излучения для эллипсоидальных образцов [28]. Шкалирование интенсивностей для данных, полученных на CCD-дифрактометре [21]. Коррекция на эффект экстинкции [29, 30]. Уточнение вклада половинной длины волны для данных, полученных на CCD-детекторе [31]. Эксперт ангармонических смещений для анализа модели ангармонических ADP (автоматизированный тест Гамильтона–Фишера) [32, 25]. Тест Абрахамса–Кива [33] для сравнения моделей (график нормальной вероятности).

Конечная структурная модель для  $CaF_2$ ,  $Ca_{0.87}La_{0.13}F_{2.13}$  и  $Ca_{0.92}Er_{0.08}F_{2.08}$  уточнена по кросс-набору, полученному усреднением измерений из двух наборов данных (метод межэкспериментальной минимизации или экспериментального сравнения) [20]. Кривые атомного рассеяния взяты из [34]. Значимость ангармонических моделей проверена построением функции плотности вероятности смещения атомов и построением разностных синтезов Фурье, для чего использовалась программа JANA [35].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

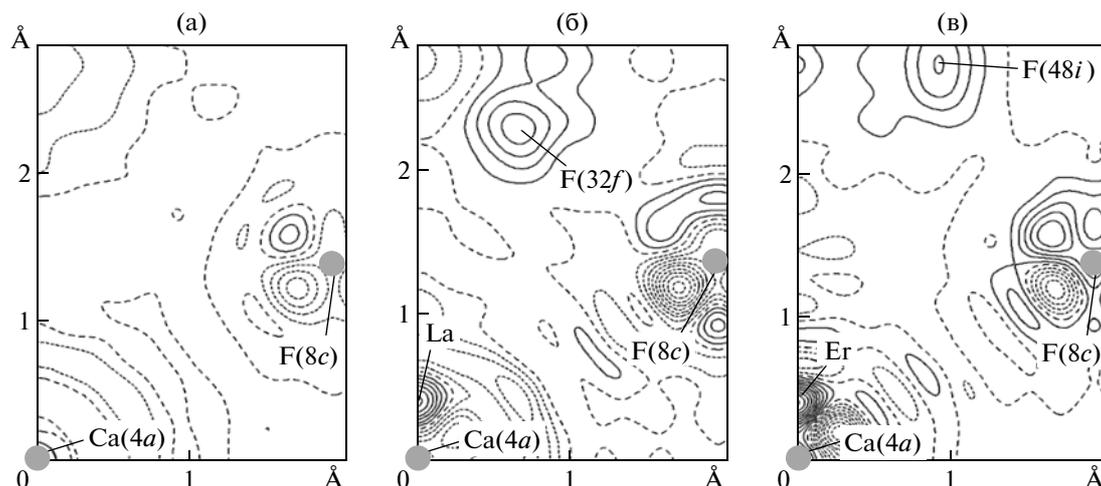
*Определение различия кластеров по брэгговскому рассеянию.* При исследовании строения нанометровых кластеров структурных дефектов в кристаллах со структурой флюорита  $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$  по данным брэгговского рассеяния значения  $R$ -факторов уточнения оказываются низкими (до 0.2–0.3%). В этом случае  $R$ -фактор перестает быть основным критерием. Эта роль переходит к разностным синтезам Фурье электронной плотности. Сравнение результатов, полученных в повторных экспериментах и при разных температурах, а также в экспериментах с  $CaF_2$ , облегчило анализ структур.

Базовая модель, состоящая из “атомов” в двух позициях [ $(Ca_{1-x}, R_x)(4a)$  и  $F(8c)$ ], дает согласование “модель–эксперимент”  $R1(|F|) = 1.46$  и 1.33% для  $Ca_{0.87}La_{0.13}F_{2.13}$  и  $Ca_{0.92}Er_{0.08}F_{2.08}$  и приводит к появлению характерных пиков на разностном синтезе Фурье электронной плотности:  $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min} = +0.54/-0.60 \text{ \AA}^3$  и  $+1.21/-0.59 \text{ \AA}^3$  соответственно.

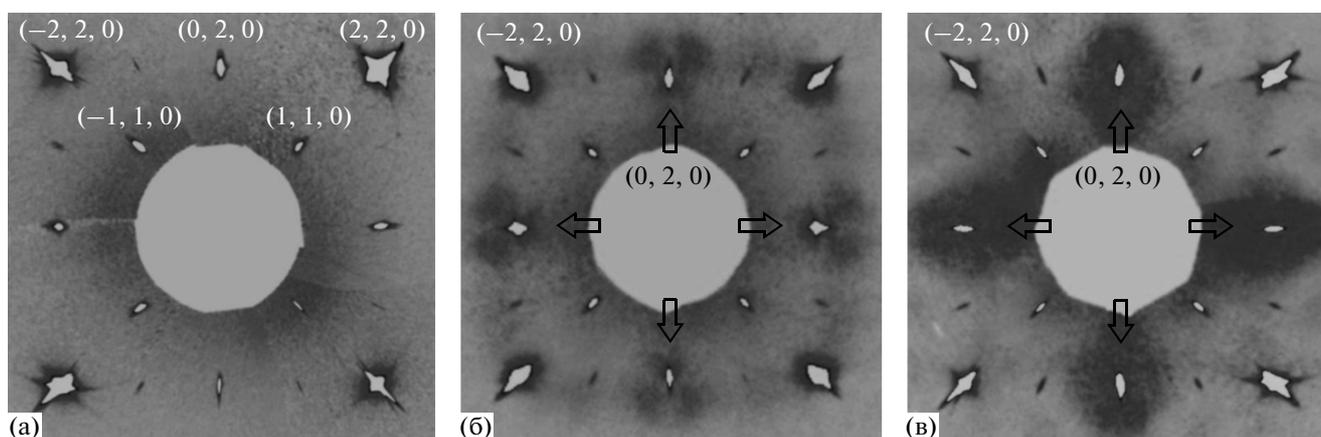
Анализ разностных синтезов по “брэгговским” частям эксперимента показал, что кристалл  $Ca_{0.87}La_{0.13}F_{2.13}$  (рис. 2б) содержит ТК (рис. 1б), а  $Ca_{0.92}Er_{0.08}F_{2.08}$  (рис. 2в) – ОКК (рис. 1в). На наличие ТК указывает пик от рассеяния на атомах фтора в позиции  $32f$ , в то время как на наличие ОКК – пик в позиции  $48i$ . Таких пиков нет для  $CaF_2$  (рис. 2а).

Эти пики сохраняются при понижении температуры кристаллов  $Ca_{0.87}La_{0.13}F_{2.13}$  и  $Ca_{0.92}Er_{0.08}F_{2.08}$ . Учет кластеров при уточнении модели структуры понижает  $R$ -факторы с 1.46 до 0.32 и с 1.33 до 0.27% и “очищает” разностные синтезы:  $\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min} = +0.39/-0.07$  и  $+0.15/-0.08 \text{ \AA}^3$  для  $Ca_{0.87}La_{0.13}F_{2.13}$  и  $Ca_{0.92}Er_{0.08}F_{2.08}$  соответственно. В модели учтены расщепление катионных позиций (стабильное при охлаждении) и ангармонизм в смещениях  $F(8c)$ . Последний сохраняется при охлаждении, но уменьшается по величине. Результаты уточнения и анализ литературных данных позволяют утверждать, что факт различия кластеров  $Ca_{0.87}La_{0.13}F_{2.13}$  и  $Ca_{0.92}Er_{0.08}F_{2.08}$  установлен. Детальные результаты будут опубликованы отдельно.

*Определение различия кластеров по диффузному рассеянию.* Для разных образцов кристаллов  $CaF_2$  (295 К),  $Ca_{0.87}La_{0.13}F_{2.13}$  (295, 90, 100 К) и  $Ca_{0.92}Er_{0.08}F_{2.08}$  (295 и 95 К) по измеренному трехмерному распределению интенсивности была проведена реконструкция интенсивности в плоскости  $hk0$  [36]. Все съемки выполнялись в условиях, гарантирующих корректность сопоставления. На рис. 3 и 4 представлены дифракционные картины с увеличением, обеспечивающим оптимальный контраст изображения. Определено, что характерные



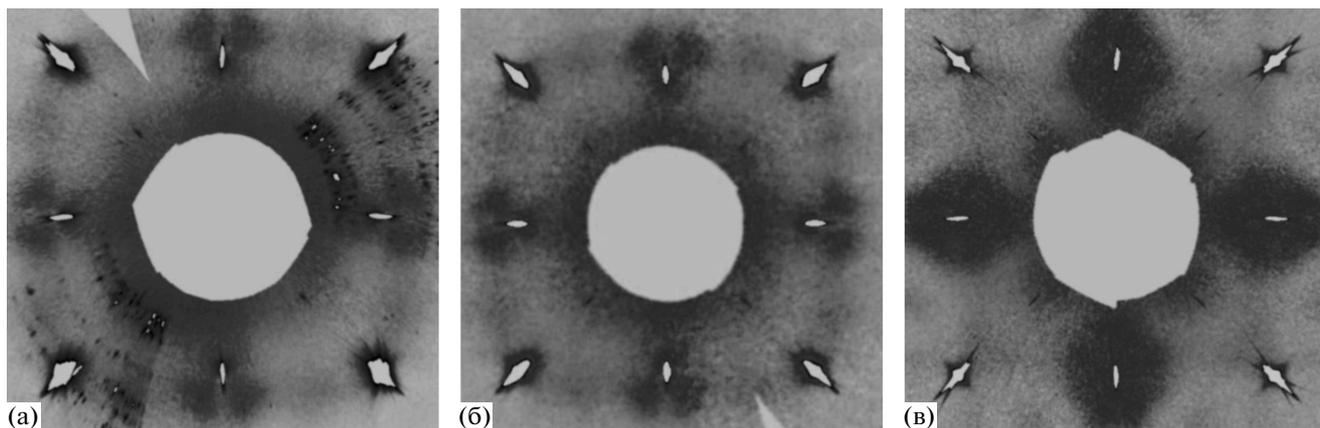
**Рис. 2.** Разностный синтез Фурье в плоскости [110] при 295 К.  $\text{CaF}_2$ : дополнительные пики в позициях 32*f* и 48*i* отсутствуют (а);  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$ : дополнительные атомы фтора в позиции 32*f* указывают на присутствие ТК (б);  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ : дополнительные атомы фтора в позиции 48*i* указывают на присутствие ОКК (в).



**Рис. 3.** Реконструкция интенсивности в плоскости  $hk0$ , 295 К. Напряжение на трубке равно 50 кВ, что вызывает излучение половинной длины волны и появление рефлексов с индексами, запрещенными по симметрии [31]. Дифракционная картина для  $\text{CaF}_2$  не содержит диффузных пятен (съемка в сопоставимых условиях) (а);  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$ : диффузные пятна в виде бабочки в окрестности рефлекса (020) (б);  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ : диффузные пятна в виде креста вокруг (000) (в).

особенности картин в целом совпадают для образцов одинакового состава и различаются для образцов разных составов. Интенсивности брэгговских рефлексов слишком велики, поэтому представлены в логарифмической шкале. Вершины брэгговских рефлексов обрезаны, они изображены как небольшие белые пятна с резкими границами. Сложный характер границ брэгговских пиков вызван, прежде всего, инструментальными эффектами и граничными условиями дифракции на образце. Как показано выше, это не мешает прецизионному определению интегральных интенсивностей. В междоузельном пространстве большей интенсивности соответствует более темный цвет.

Рассмотрим результаты, полученные при комнатной температуре (рис. 3). В большой центральной области картин сигнал отсутствует из-за конечных размеров заглушки первичного пучка. Далее наблюдается непрерывный фон, спадающий в радиальном направлении (это наиболее наглядно для  $\text{CaF}_2$ , рис. 3а). Фон вызван паразитным рассеянием на краях коллиматора первичного пучка и заглушки. Четыре слабых рефлекса типа (110) в углах квадрата (и все другие рефлексы с запрещенными по симметрии индексами) вызваны излучением половинной длины волны. При уточнении пробной модели вклад  $\lambda/2$  в брэгговские рефлексы был учтен аналитически [31]. Другим способом подавления этого нежелательного эффекта является понижение ускоряющего



**Рис. 4.** Реконструкция интенсивности в плоскости  $hk0$  при низких температурах и напряжении на трубке 34 кВ. Отсутствуют запрещенные рефлексы, вызванные вкладом половинной длины волны.  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$ : влияние обмерзания образца (а);  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  (б);  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  (в). Для б и в повторены все особенности съемки 295 К, а детали ДР более четкие.

напряжения на рентгеновской трубке ниже порога возбуждения  $\lambda/2$  (34.7 кВ для Мо-излучения). Но это приводит к падению интенсивности основной компоненты излучения на  $\sim 60\%$ , и на первом этапе обнаружения слабых диффузных пятен такой режим съемки не привел к успеху. Дифракционные картины для  $\text{CaF}_2$  не содержат особенностей, кроме тех, что перечислены выше, т.е. они не содержат диффузных пятен (рис. 3а) и могут быть использованы как точка отсчета.

Реконструкция интенсивности по ДР выявила существенное различие в диффузном рассеянии для кристаллов  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ . Различительными признаками являются цепочки пятен в виде концентрических изогнутых “квадратных” рамок и, главное, конфигурация пятна в окрестности рефлексов типа (020).

Рассеяние от кристалла  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  с ТК имеет пятно в форме бабочки в окрестности рефлексов (020) (рис. 3б). “Квадратная” рамка пятен, проходящих между сильными рефлексами типа (220) и пересекающих рефлексы типа (020), более выражена, чем в  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$ , и расположена при немного большем угле рассеяния, чем (020). Более того, “рамки” являются периодической особенностью: аналогичная “рамка” проходит за рефлексами типа (440).

ОКК для  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  проявляется в ДР как “квадратная” рамка пятен, проходящих между рефлексами типа (220), но немного ближе к первичному пучку, чем (020), а также как сильное однородное пятно в форме эллипсоида вокруг каждого из шести слабых рефлексов типа (020). В плоскости  $hk0$  четыре из таких пятен формируют размытый крест, проходящий через (000) (рис. 3в).

Следующая серия экспериментов была предназначена для подавления эффектов, усложняю-

щих картину ДР. Первый эффект ( $\lambda/2$ ) уже упоминался: описание эффекта  $\lambda/2$  разработано ранее для коррекции брэгговских рефлексов, но до настоящей работы было неизвестно, меняется ли из-за него конфигурация диффузных пятен.

Принципиально важно было выяснить влияние ТДР на форму пятен. Известно, что хвосты ТДР могут далеко выходить за границы брэгговских пиков. Оба указанных эффекта были экспериментально подавлены или ослаблены при низкотемпературных съемках при 90–100 К и одновременно при понижении напряжения на трубке до 34 кВ (рис. 4).

При низкотемпературных исследованиях столкнулись с нежелательным эффектом — обмерзанием образца. Обмерзание не сильно влияет на уточнение модели по брэгговским данным, так как благодаря редкому расположению рефлексов в кристаллах семейства флюорита искажения интенсивности наблюдаются в основном в междоузельном пространстве. Однако адекватная интерпретация ДР становится проблематичной (рис. 4а). Для устранения обмерзания образца было изменено задание на съемку: введено периодическое быстрое движение по специальным траекториям, уменьшено число областей сканирования (ранов), уменьшен с  $79^\circ$  до  $40^\circ$  угол наклона гониометрической головки по углу каппа, сокращена экспозиция. Побочным эффектом таких мер является снижение качества брэгговских данных. Однако благодаря повышению отношения сигнал/фон вследствие охлаждения образцов такое ухудшение оказалось не значимым, даже несмотря на двукратное сокращение общего времени эксперимента. Главное с точки зрения регистрации ДР все критерии были полностью удовлетворены.

Реконструкция интенсивности по низкотемпературным данным для  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  (рис. 4б, 4в) полностью подтвердила все характерные особенности ДР, обнаруженные при 295 К. Кроме того, получены более четкие картины, без ряда артефактов: изменение картины ДР из-за ТДР и вклада  $\lambda/2$  необнаружимо мало; в  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  с ТК рассеяние в окрестности рефлексов (020) имеет пятно в форме бабочки, что меняет форму креста ДР через (000); ОКК в  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  формирует крест ДР, проходящий через (000).

Таким образом, доказано, что ДР в изученных кристаллах флюоритовых сильно нестехиометрических фаз  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  вызвано именно кластерами структурных дефектов с разными, но устойчивыми конфигурациями атомов, а не согласованными тепловыми колебаниями атомов или другими эффектами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наблюдение разных картин ДР от нестехиометрических кристаллов  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  с кластерами структурных дефектов разной конфигурации является первым необходимым условием изучения многочисленных наноструктурированных объектов по ДР (80 фаз только в системах  $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$  с  $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ;  $R = 16 \text{ РЗЭ}$ ).

Принципиально важно, что при выполнении ряда дополнительных условий, установленных настоящим исследованием, доказана возможность обнаружения ДР при помощи лабораторного источника излучения. К таким условиям относятся модификации методики исследования: обоснованный выбор образцов с высокими концентрациями структурных дефектов; сравнительный анализ экспериментальных данных, измеренных в разных условиях; использование достоверной информации о конфигурации нанокластеров, полученной по брэгговскому рассеянию.

Показано, что для исследованных кристаллов  $\text{Ca}_{0.87}\text{La}_{0.13}\text{F}_{2.13}$  и  $\text{Ca}_{0.92}\text{Er}_{0.08}\text{F}_{2.08}$  на данном этапе можно пренебречь влиянием на ДР эффекта теплового диффузного рассеяния и вкладом половинной длины волны, что существенно облегчает проведение эксперимента.

Авторы выражают благодарность Е.А. Сульяновой и А.М. Голубеву за консультации по методам исследования кластерного строения кристаллов семейства нестехиометрических флюоритов  $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ , а также А.А. Босаку за полезные обсуждения и новые экспериментальные данные, полученные на синхротронном источнике.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Структурная диагностика материалов” ИК РАН при финансовой поддержке Ведущих научных школ (грант НШ-2883.2012.5), Министерства об-

разования и науки Российской Федерации (соглашение 14.В37.21.0457 и ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009–2013 годы, грант № 8035) в рамках НИР № 01291153836 по теме “Новые кристаллические и функциональные материалы”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miao J., Charalambous P., Kirz J., Sayre D. // Nature. 1999. V. 400. P. 342.
2. Welberry T.R. Diffuse X-ray Scattering and Models of Disorder. New York: Oxford University Press, 2004. 266 p.
3. Spence J.C.H., Wu J.S., Giacobozzo C. et al. // Acta Cryst. A. 2003. V. 59. P. 255.
4. Proffen T., Neder R.B. // J. Appl. Cryst. 1997. V. 30. № 1. P. 171.
5. Андрушевский Н.М., Щедрин Б.М., Симонов В.И. // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 5. С. 952.
6. Симонов В.И., Бутова Е.М., Щедрин Б.М. // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 84. Вып. 2. С. 78.
7. Симонов В.И., Бутова Е.М., Щедрин Б.М. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 4. С. 770.
8. Бутова Е.М., Дудка А.П., Щедрин Б.М., Симонов В.И. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 2. С. 375.
9. Lukaszewicz K., Pietraszko A., Kucharska M. // Acta Cryst. B. 2005. V. 61. P. 473.
10. Welberry T.R., Goossens D.J., Heerdegen A.P., Lee P.L. // Z. Kristallogr. 2002. B. 220. S. 1052.
11. Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрперо П. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.
12. Fedorov P.P., Izotova O.E., Alexandrov V.B., Sobolev B.P. // J. Solid State Chem. 1974. V. 9. № 4. P. 368.
13. Hofmann M., Hull S., McIntyre G.J., Wilson C.C. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 4. P. 845.
14. Соболев Б.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490.
15. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. 2000. Part 1. 520 p.; 2001. Part 2. 460 p. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain. ([books.google.ru/books/rare\\_earth\\_trifluorides](http://books.google.ru/books/rare_earth_trifluorides)).
16. Григорьева Н.Б., Отрощенко Л.П., Максимов Б.А. и др. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 644.
17. Отрощенко Л.П., Александров В.Б., Быданов Н.Н. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 764.
18. Губаль Н.А., Сульянова Е.А. Каримов Д.Н. и др. // VIII Нац. конф. Рентгеновское, синхротронное излучение, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. РСНЭ – НБИК. 14–18 ноября 2011. Москва. С. 295.
19. Дудка А.П., Лошманов А.А. // I Нац. конф. по примен. рентгеновского и синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исслед. материалов (РСНЭ-97). 1997. Дубна. Тез. докл. С. 83.
20. Дудка А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 1. С. 156.

21. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. № 6. P. 1440.
22. *Дудка А.П.* // Журн. структур. хим. 2012. Т. 53. Приложение. С. S8.
23. *Sobolev B.P., Fedorov P.P.* // J. Less-Common Metals. 1978. V. 60. № 1. P. 33.
24. *Greis O., Kieser M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1981. B. 479. S. 165.
25. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2007. V. 40. P. 602.
26. *Дудка А.П., Рабаданов М.Х., Лошманов А.А.* // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 4. С. 818.
27. *Kolnik S., Cap I., Musil C. et al.* // Acta Phys. Slov. 1987. V. 37. № 4. P. 237.
28. *Дудка А.П.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 6. С. 1148.
29. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
30. *Le Page Y., Gabe E.J.* // J. Appl. Cryst. 1978. V. 11. P. 254.
31. *Dudka A.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 27.
32. *Hamilton W.C.* // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 502.
33. *Abrahams S.C., Keve E.T.* // Acta Cryst. A. 1971. V. 27. P. 157.
34. *Su Z., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1998. V. 54. P. 646.
35. *Petricek V., Dusek M., Palatinus, L.* // Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006.
36. Agilent Technologies. 2011. Agilent Technologies UK Ltd., Oxford, UK, Xcalibur CCD system, CrysAlisPro Software system, Version 1.171.35.21.