

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ

$\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)

И ИХ УПОРЯДОЧЕНИЕ. 13. СТРУКТУРА SrF_2 И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ AS GROWN ($x = 0.11, 0.20, 0.32, 0.37, 0.47$)

© 2019 г. Е. А. Сульянова^{1,*}, Н. Б. Болотина¹, А. И. Калюканов^{1,2}, Н. И. Сорокин¹,
Д. Н. Каримов¹, И. А. Верин¹, Б. П. Соболев¹

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

²Научно-исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

* E-mail: sulyanova@gmail.com

Поступила в редакцию 29.08.2017 г.

После доработки 05.03.2018 г.

Принята к публикации 12.03.2018 г.

Методом рентгеноструктурного анализа изучена дефектная структура монокристаллов “as grown” SrF_2 и нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.11, 0.20, 0.32, 0.37, 0.47$), выращенных из расплава в одинаковых условиях. Все кристаллы принадлежат к структурному типу CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$. В SrF_2 обнаружен дефицит анионов фтора в позиции 8c. Межузельные анионы на картах разностного синтеза электронной плотности в SrF_2 не визуализируются. В фазах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ выявлены вакансии в основном анионном мотиве и межузельные ионы фтора трех типов: в двух позициях $32\bar{f}(w, w, w)$ с разными координатами w и в одной позиции $4b$. Предложена модель дефектного строения фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, согласно которой межузельные ионы фтора и примесные катионы La^{3+} группируются в кластеры $[\text{Sr}_{1-n}\text{La}_n\text{F}_{26}]$ тетраэдрической конфигурации. Из структурных данных расчетным путем установлено, что с ростом концентрации LaF_3 количество La^{3+} , в среднем приходящееся на один кластер, линейно возрастает от 2.6 до 3.13. Объем кристалла, на долю которого в среднем приходится один кластер, уменьшается от 1170.6(3) до 336.1(5) \AA^3 . Объем анионного ядра кластера уменьшается от 2.52(7) до 2.42(7) \AA^3 , проходя минимум при составе $x = 0.32$, близком к составу конгруэнтно плавящейся фазы, и далее увеличивается до 2.44(9) \AA^3 при $x = 0.47$. Динамическое тепловое смещение матричных анионов в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ наблюдается в направлении [111] к центру кубической пусты анионной подрешетки. Следовательно, в данном направлении наиболее вероятны перескоки анионов согласно механизму электропроводности.

DOI: 10.1134/S0023476119010284

ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает серию публикаций [1–12], посвященных получению монокристаллов флюоритовых нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (R – 16 редкоземельных элементов – РЗЭ) и упорядоченных фаз $\text{Sr}_m\text{R}_n\text{F}_{2m+3n}$ (R = Gd–Lu, Y), изучению их дефектной структуры и выявлению ее связи со свойствами. Настоящий цикл исследований кластерной структуры флюоритовых нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ впервые в мировой практике проведен на монокристаллах, полученных в одинаковых тепловых режимах. Их состояние квалифицируется общепринятым термином “as grown”, показывающим отсутствие термической обработки после завершения процесса выращивания. Это условие делает получае-

мые данные о дефектном строении сопоставимыми для всего ряда РЗЭ.

Настоящей статьей открывается структурный раздел серии публикаций [1–12] по нестехиометрии фаз, относящихся к структурному типу флюорита, $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Публикации серии [2, 7–9] носят в основном методический характер, подготовивший изложение основных структурных данных о формировании кластеров дефектов в кристаллах в зависимости от качественного (элементного) и количественного (x) состава для состояния “as grown”. Данные о дефектном строении кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{Ce}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0–0.5$) “as grown” [9] и $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.095$ и 0.189) [7], полученные методом рентгеноструктурного анализа (РСА), подтвердили гипотезу о смене типа кластера

структурных дефектов в кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ в ряду между лантаном и лютецием. Определение R , при котором происходит смена типа кластера, является основным поводом для продолжения серии публикаций [1–12].

Структура кристаллической матрицы SrF_2 представляет особый интерес. Фторид стронция относится к структурному типу флюорита, который (во всех химических классах соединений) характеризуется так называемым “размытым” фазовым переходом. Во фторидах он выражается в разупорядочении анионной подрешетки при повышении температуры с выходом части анионов фтора в междоузлия при сохранении пр. гр. $Fm\bar{3}m$ [13]. Детально изученный теплофизическими методами для CaF_2 , менее для BaF_2 , фазовый переход совсем не исследован для SrF_2 . Отметим, что на сегодняшний день нет структурных исследований *in situ* ни одной из перечисленных высокотемпературных форм MF_2 .

В [14, 15] предположена генетическая связь высокотемпературных модификаций MF_2 типа CaF_2 с нестехиометрическими флюоритовыми фазами $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Дефектные структуры их анионных мотивов аналогичны. В MF_2 низкие концентрации термостимулированных анионных дефектов аннигилируют при охлаждении. В кристаллах $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ анионные дефекты генерируются при изменении химического состава в концентрациях до 50 ± 2 мол. % RF_3 и стабилизируются R^{3+} . Нестехиометрические кристаллы сохраняются в метастабильном состоянии до комнатной и низких температур, что позволяет использовать их в различных практических целях.

В настоящей и последующих публикациях по структурным исследованиям кластерного строения нестехиометрических флюоритовых фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ предполагается рассмотреть: концентрационные зависимости дефектной структуры кристаллов “*as grown*”; эволюцию дефектного строения по ряду РЗЭ при фиксированном содержании RF_3 ; эволюцию дефектной структуры по ряду РЗЭ в кристаллах с конгруэнтным характером плавления; эволюцию дефектной структуры одного кристалла с разной термической предысторией (“*as grown*” → отжиг при высокой температуре → отжиг при умеренной температуре в области объемной диффузии); уточнение положения в ряду РЗЭ и механизма смены кластерной структуры.

Целью настоящей работы является прецизионное изучение структуры фазы SrF_2 и концентрационной зависимости параметров дефектного строения кристаллов флюоритовой нестехиометрической фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ в состоянии “*as grown*”, полученных направленной кристаллизацией рас-

плавов и при охлаждении кристаллов в одинаковых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для структурных исследований использованы кристаллы “*as grown*” SrF_2 и концентрационная серия кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, полученных в [1]. Составы контролировали по параметрам элементарных ячеек с использованием зависимостей [16]. Изученные кристаллы не подвергались дополнительной термической обработке и находились в состоянии, выражаемом принятым термином “*as grown*”. Для РСА отбирали оптически однородные участки из дисков толщиной 2 мм, вырезанных из средних частей кристаллических буль перпендикулярно направлению их роста.

Параметры дифракционных экспериментов для каждого кристалла приведены в табл. 1. Анализ полученных дифракционных данных показал принадлежность каждого кристалла к структурному типу CaF_2 .

Уточнение структуры проводили в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с использованием программы Jana2006 [17]. В процессе уточнения в экспериментальный массив интенсивностей вводили поправку на изотропную экстинкцию в приближении Беккера–Коппенса [18] (I тип, угловое распределение блоков мозаики по закону Гаусса). При уточнении ангармонических компонент тензора тепловых колебаний атомов использовано разложение температурного множителя в ряд Грама–Шарлье. МНК проводили по F^2 с использованием атомных кривых рассеяния [19].

На рис. 1 показана карта разностного синтеза Фурье электронной плотности в плоскости (110) для кристалла SrF_2 после вычитания всех атомов структуры, тепловые параметры которых уточняли в гармоническом изотропном приближении. На данном синтезе и на последующих сплошными линиями обозначена положительная электронная плотность, пунктиром — отрицательная, широким пунктиром — нулевой уровень. Координатная сетка на всех синтезах приведена в долях элементарной ячейки. Характерное распределение электронной плотности вокруг катиона и аниона указывает на ангармонический характер их тепловых колебаний. Учет ангармонических компонент тензоров шестого и третьего порядка для катиона и аниона соответственно привел к устранению на карте разностного синтеза неоднородностей распределения электронной плотности (рис. 1б).

После уточнения стехиометрической модели структуры (заселенности позиций всех атомов равны 100%) на карте разностного синтеза электронной плотности кристалла SrF_2 присутствует

Таблица 1. Данные дифракционных экспериментов и параметры уточнения структуры кристаллов SrF_2 и $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1-0.5$)

Кристалл	SrF_2	$\text{Sr}_{0.89}\text{La}_{0.11}\text{F}_{2.11}$	$\text{Sr}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{F}_{2.20}$	$\text{Sr}_{0.68}\text{La}_{0.32}\text{F}_{2.32}$	$\text{Sr}_{0.63}\text{La}_{0.37}\text{F}_{2.37}$	$\text{Sr}_{0.53}\text{La}_{0.47}\text{F}_{2.47}$	
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, 4						
$*a, \text{\AA}$	5.80027(4)	5.8153(5)	5.8277(5)	5.8436(5)	5.8503(5)	5.8638(5)	
$V, \text{\AA}^3$	195.139(4)	196.66(5)	197.92(5)	199.55(5)	200.23(5)	201.62(5)	
$D_x, \text{г/см}^3$	4.2763(4)	4.5038(5)	4.6874(5)	4.9300(5)	5.0303(5)	5.2248(5)	
Излучение, $\lambda, \text{\AA}$	Mo K_{α} , 0.71073						
T, K	295						
$\mu, \text{мм}^{-1}$	27.273	26.443	25.752	24.904	24.538	23.829	
T_{\min}, T_{\max}	0.0437, 0.1381	0.1129, 0.1871	0.0969, 0.1701	0.1354, 0.2105	0.1265, 0.2017	0.1477, 0.2217	
Диаметр образца, мм	0.182	0.140	0.158	0.132	0.140	0.130	
Дифрактометр	XCalibur S Oxford Diffraction	CAD4 Enraf Nonius					
Тип сканирования	ω	$\omega/2\theta$					
$\theta_{\max}, \text{град}$	73.14	75.49	75.02	76.64	76.37	75.84	
Пределы h, k, l	$-15 < h < 15, -15 < k < 15, -15 < l < 15$						
Число отражений: измеренных/независимых с $I > 3\sigma(I)$, R_{int}	4721/137, 0.0294	4120/143, 0.0259	4126/139, 0.0243	4127/139, 0.0224	4137/144, 0.0296	4126/142, 0.0236	
Метод уточнения	МНК по F^2						
Число уточняемых параметров	11	11	13	13	14	16	
Весовая схема	$w = 1/(4F^2[\sigma^2(F) + (0.004F)^2])$						
$R/wR, \%$	0.59/1.38	0.55/1.26	0.58/1.57	0.60/1.63	0.42/1.11	0.49/1.33	
S	1.08	1.13	1.43	1.49	1.08	1.30	
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э/}\text{\AA}^3$	-0.24/0.28	-0.17/0.23	-0.46/0.44	-0.26/0.38	-0.26/0.23	-0.28/0.25	
Использованные программы	Jana2006						

* Параметр ячейки рассчитан по рентгенограмме порошка.

минимум в позиции $8c$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$, занимаемой анионами фтора (рис. 1а, 1б). Заселенность данной позиции после ее уточнения составила 0.964(3), что свидетельствует о достаточно большом нарушении флюоритовой стехиометрии 1:2. При постоянной валентности стронция 2+ вакансии, обнаруженные в анионном мотиве SrF_2 , должны компенсироваться межузельными ионами фтора F^{int} . Структурная формула SrF_2 может быть определена как $\text{Sr}^{4a}\text{F}_{1.93}^{8c}\text{F}_{0.07}^{\text{int}}\square_{0.07}^{\text{F}}$ (\square^{F} — вакансия фтора). Но методом PCA определить вакансии не удалось.

Окончательная модель структуры фазы SrF_2 представлена в табл. 2, разностное распределение электронной плотности после вычитания всех

атомов структуры показано на рис. 1в. Стандартное отклонение заселенности позиции $\text{F}_{(8c)}$, занимаемой анионами фтора, рассчитано при фиксированных значениях всех остальных уточняемых параметров.

Карты разностных синтезов электронной плотности для $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1-0.5$) в плоскости (110) показаны на рис. 2. Синтезы построены после вычитания катионов (Sr^{2+} , La^{3+}), занимающих в структуре позицию $4a$, для которых задана смешанная кривая рассеяния, и матричных анионов $\text{F}_{(8c)}$, для которых уточнена заселенность занимаемой ими позиции $8c$.

На картах разностных синтезов хорошо визуализируются максимумы электронной плотности, отвечающие межузельным ионам фтора. Макси-

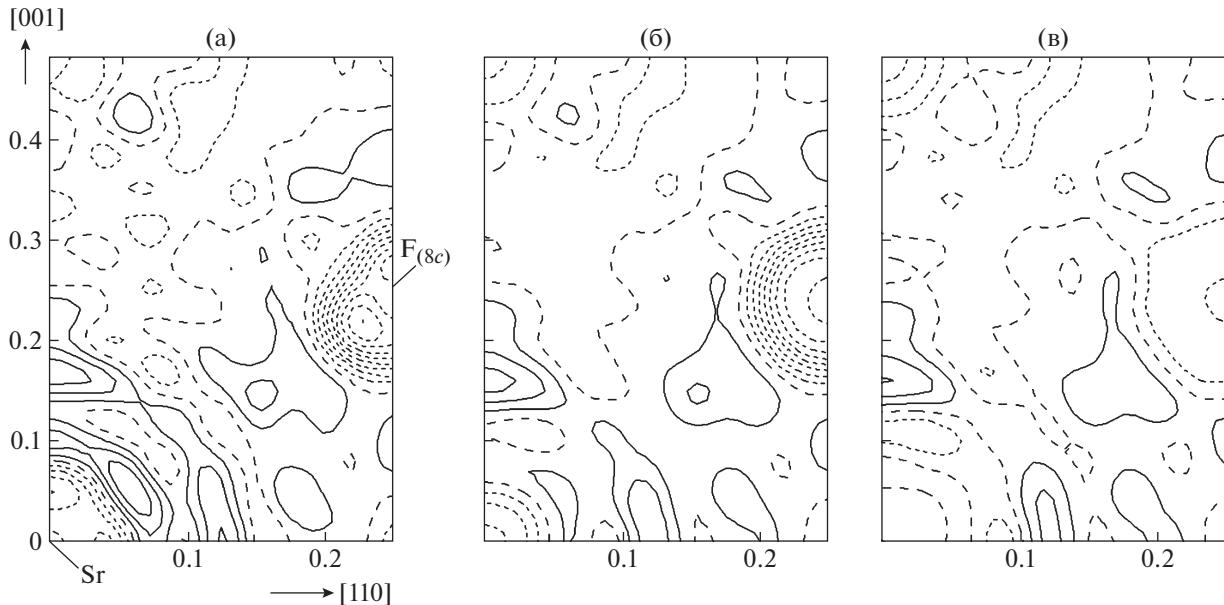


Рис. 1. Карты разностных синтезов электронной плотности в плоскости (110) для SrF_2 без учета (а) и с учетом (б) ангармонизма тепловых колебаний Sr^{2+} и $\text{F}_{(8c)}$ и после уточнения заселенности позиции $\text{F}_{(8c)}$ (в). Шаг изолиний — $0.1 \text{ э/}\text{\AA}^3$.

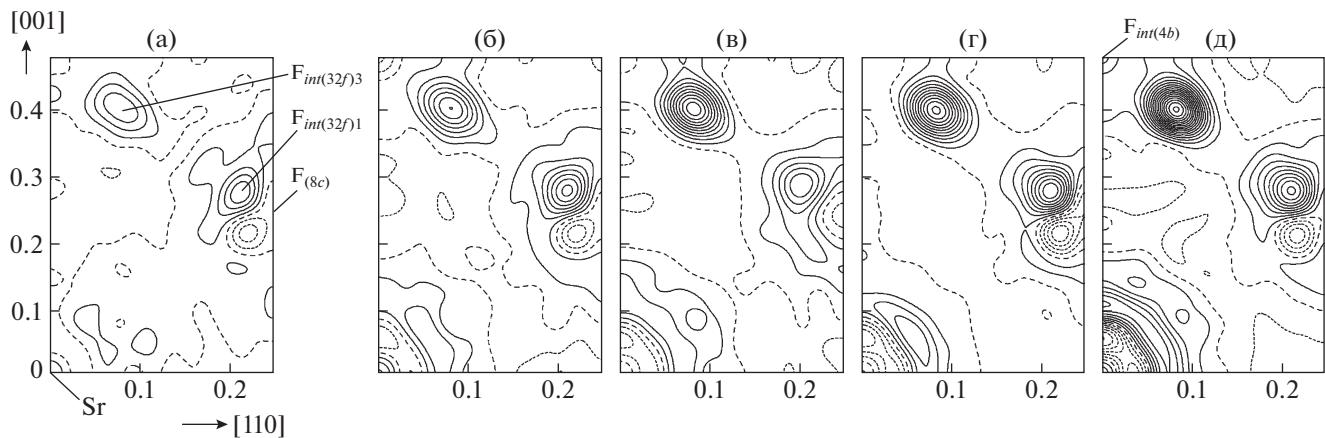


Рис. 2. Карты разностных синтезов электронной плотности в плоскости (110) для кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, $x = 0.11$ (а), 0.20 (б), 0.32 (в), 0.37 (г), 0.47 (д). Вычтены катионы Sr^{2+} , La^{3+} и анионы $\text{F}_{(8c)}$. Шаг изолиний — $0.2 \text{ э/}\text{\AA}^3$.

мумы в двух позициях $32f$, соответствующие положениям анионов $\text{F}_{int(32f)1}$ и $\text{F}_{int(32f)3}$, присутствуют на всех картах, максимум в позиции $4b$ — только на карте кристалла с $x = 0.47$ (рис. 2). Межузельные анионы обозначены на рисунках и в таблицах в соответствии с принятой номенклатурой [20]. При уточнении структуры считали, что оставшаяся на картах разностных синтезов электронная плотность около позиции $\text{F}_{(8c)}$ (после учета вклада ангармонизма тепловых колебаний кристаллической решетки в фактор Дебая—Валлера) демонстрирует статическое смещение матричных анионов и соответствует релаксированным анионам $\text{F}_{int(32f)1}$.

Ангармонический характер распределения электронной плотности вблизи позиций, занимаемых катионами (кроме кристалла с $x = 0.11$ (рис. 2а)) и матричными анионами $\text{F}_{(8c)}$, учтен для катионов в кристаллах с $x = 0.20$, 0.32 , 0.37 и 0.47 до четвертого порядка разложения в ряд Грама—Шарлье и для матричных анионов $\text{F}_{(8c)}$ во всех изученных кристаллах до третьего порядка разложения. В кристаллах с $x = 0.37$ и 0.47 параметры атомных смещений анионов $\text{F}_{int(32f)3}$ уточнены в гармоническом анизотропном приближении.

На последнем этапе уточнения суммарное количество анионов ($2 + x$ на одну формульную единицу) было зафиксировано в соответствии с со-

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры атомных смещений в структуре SrF_2 и $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1-0.5$)

Состав	Атом	q^*	x/a	y/b	z/c	$\beta_{\text{ЭКВ}}$
0	$(\text{Sr},\text{La})_{(4a)}$	$1.00 + 0$	0	0	0	0.609(6)
0.11		$0.89 + 0.11$	0	0	0	0.672(2)
0.20		$0.80 + 0.20$	0	0	0	0.692(3)
0.32		$0.68 + 0.32$	0	0	0	0.762(3)
0.37		$0.63 + 0.37$	0	0	0	0.834(2)
0.47		$0.53 + 0.47$	0	0	0	0.840(2)
0	$\text{F}_{(8c)}$	0.964(3)	1/4	1/4	1/4	0.858(3)
0.11		0.875	1/4	1/4	1/4	0.972(9)
0.20		0.843	1/4	1/4	1/4	1.189(6)
0.32		0.796	1/4	1/4	1/4	1.365(9)
0.37		0.810	1/4	1/4	1/4	1.641(8)
0.47		0.805	1/4	1/4	1/4	2.03(1)
0.11	$\text{F}_{\text{int}(32f)1}$	0.024(8)	0.279(4)	0.279(4)	0.279(4)	1.9(5)
0.20		0.028(1)	0.297(4)	0.297(4)	0.297(4)	1.8(3)
0.32		0.038(2)	0.295(3)	0.295(3)	0.295(3)	1.8(3)
0.37		0.034(1)	0.296(2)	0.296(2)	0.296(2)	1.7(2)
0.47		0.028(2)	0.304(3)	0.304(3)	0.304(3)	1.8(3)
0.11	$\text{F}_{\text{int}(32f)3}$	0.021(2)	0.419(3)	0.419(3)	0.419(3)	1.8(3)
0.20		0.036(1)	0.417(2)	0.417(2)	0.417(2)	1.5(2)
0.32		0.053(1)	0.416(3)	0.416(3)	0.416(3)	1.4(1)
0.37		0.060(1)	0.4154(4)	0.4154(4)	0.4154(4)	1.43(2)
0.47		0.075(1)	0.4157(4)	0.4157(4)	0.4157(4)	1.23(2)
0.47	$\text{F}_{\text{int}(4b)}$	0.036(1)	1/2	1/2	1/2	3.1(8)

* $q_{\text{F}(8c)} = [4(2+x) - Q_{\text{Fint}(32f)1} - Q_{\text{Fint}(32f)3} - Q_{\text{Fint}(4b)}]/8$, где $Q_{\text{Fint}(32f)1}$, $Q_{\text{Fint}(32f)3}$, $Q_{\text{Fint}(4b)}$ – количество атомов фтора в позициях $(32f)1$, $(32f)3$, $4b$ соответственно.

ставом каждого кристалла. Координатные и эквивалентные параметры атомных смещений в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ приведены в табл. 2. Стандартные отклонения для заселенности позиций каждого атома рассчитаны при фиксированном значении всех остальных уточняемых параметров. Карты разностных синтезов электронной плотности в плоскости (110) после вычитания всех атомов структуры кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ показаны на рис. 3.

МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ SrF_2

В кристаллах различных веществ со структурой флюорита $M\text{X}_2$ и антифлюорита $M_2\text{X}$ (M – катион, X – анион) вблизи температуры плавления

происходит постепенное, в пределах ~ 200 К, разупорядочение анионной ($M\text{X}_2$) или катионной ($M_2\text{X}$) подрешетки, сопровождающееся значительным снижением энталпии активации ионной проводимости и появлением пика на температурной зависимости теплоемкости. Такое поведение флюоритовых кристаллов связывают с размытым фазовым переходом, часто называемым фарадеевским [21–25]. В [26] обнаружена корреляция между температурами плавления $T_{\text{пл}}$ и размытого перехода $T_{\Phi\text{пл}}$ (соответствует максимуму на кривой теплоемкости) для фторидных флюоритовых кристаллов MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}$). Для кристалла SrF_2 характерны максимальные значения $T_{\text{пл}} = 1464 \pm 10^\circ\text{C}$ и $T_{\Phi\text{пл}} \approx 1162 \pm 35^\circ\text{C}$.

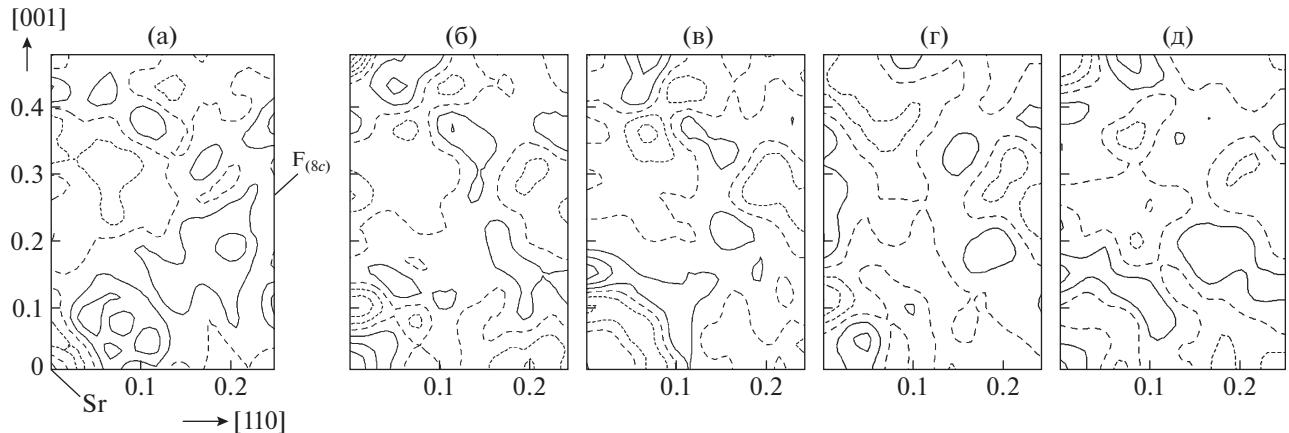


Рис. 3. Карты разностных синтезов электронной плотности в плоскости (110) после вычитания всех атомов структуры кристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, $x = 0.11$ (а), 0.20 (б), 0.32 (в), 0.37 (г), 0.47 (д). Шаг изолиний – $0.2 \text{ э} / \text{\AA}^3$.

Высокотемпературные ($T > T_{\text{фп}}$) структурные исследования монокристаллов SrF_2 не проводились. Термостимулированное (собственное) разупорядочение флюоритовой структуры обусловлено механизмом Френкеля. Оно затрагивает только анионную подрешетку – образуются френкелевские пары, состоящие из межузельного аниона F_{int}^- и анионной вакансии V_{F}^+ . Оценки степени разупорядочения анионной подрешетки SrF_2 при $T > T_{\text{фп}}$ противоречивы: 20% ($n_{\text{vac}} = n_{\text{int}} = 8.2 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$) при 1277°C [27] и 1.9% ($n_{\text{vac}} = n_{\text{int}} = 7.8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$) при 1127°C [28].

В концентрацию анионных дефектов “номинально чистых” кристаллов SrF_2 дают вклад три параметра: равновесная концентрация термостимулированных френкелевских пар, неравновесная (закаленная) концентрация френкелевских пар, концентрация химически стимулированных вакансий (при замещении матричных катионов M^{2+} катионами пониженной валентности R^+) или межузельных анионов (при замещении матричных катионов M^{2+} катионами с большей валентностью R^{3+} , R^{4+}). При температурах ниже 500 – 700°C основной вклад в ионную проводимость “номинально чистых” кристаллов SrF_2 вносят главным образом неконтролируемые примесные катионы R^{m+} ($m \neq 2$). Это является причиной наблюдавшегося сильного разброса литературных данных об электропроводности монокристаллов SrF_2 в данном температурном диапазоне [29, 30].

Собственная проводимость кристалла SrF_2 проявляется при температурах выше 500 – 700°C , но ее измерение осложняется пирогидролизом. Наблюдается существенный разброс в значениях энталпии активации образования френкелевской пары $\text{F}_{\text{int}}^- - V_{\text{F}}^+$, рассчитанной из данных о

собственной проводимости: 2.05 эВ [31], 2.2 – 2.3 эВ [32, 33], 2.7 эВ [30].

Экстраполяция температурной зависимости равновесной концентрации френкелевских дефектов в SrF_2 [31] к комнатной температуре демонстрирует очень низкую величину $1.6 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$ (20°C). Концентрация вакансий фтора при исследованиях (структурная формула кристалла $\text{Sr}^{4a}\text{F}_{1.93}^{8c}\text{F}_{0.07}^{\text{int}}\square_{0.07}^{\text{F}}$) составляет $\sim 4\%$, следовательно, $n_{\text{vac}} = 0.04Z/a_0^3 = 8.2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (с учетом числа формульных единиц $Z = 4$ и параметра решетки $a_0 = 5.800 \text{ \AA}$) и соответствует равновесной концентрации $n_{\text{vac}} = 7.8 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ при $T > T_{\text{фп}}$ [28]. Можно предположить, что в изученном при комнатной температуре кристалле SrF_2 “закалилась” неравновесная высокотемпературная концентрация френкелевских пар.

Кристаллическая структура SrF_2 была изучена ранее [34, 35] методом дифракции нейтронов. В этих работах не ставилась задача изучения структурных изменений в зависимости от температуры, и авторы не описывали термическую историю исследованных ими образцов. Разупорядочения анионной подрешетки в исследованном в [34, 35] кристалле SrF_2 не обнаружено, но авторами установлен ангармонический характер тепловых колебаний его анионной подрешетки.

Использованный в настоящей работе метод РСА позволил достаточно достоверно установить вакансии в анионном мотиве кристалла “as grown” SrF_2 в количестве $\sim 4\%$. Однако не удалось обнаружить межузельные анионы фтора в кристалле, вероятно, потому что они не занимают в структуре SrF_2 строго определенного положения.

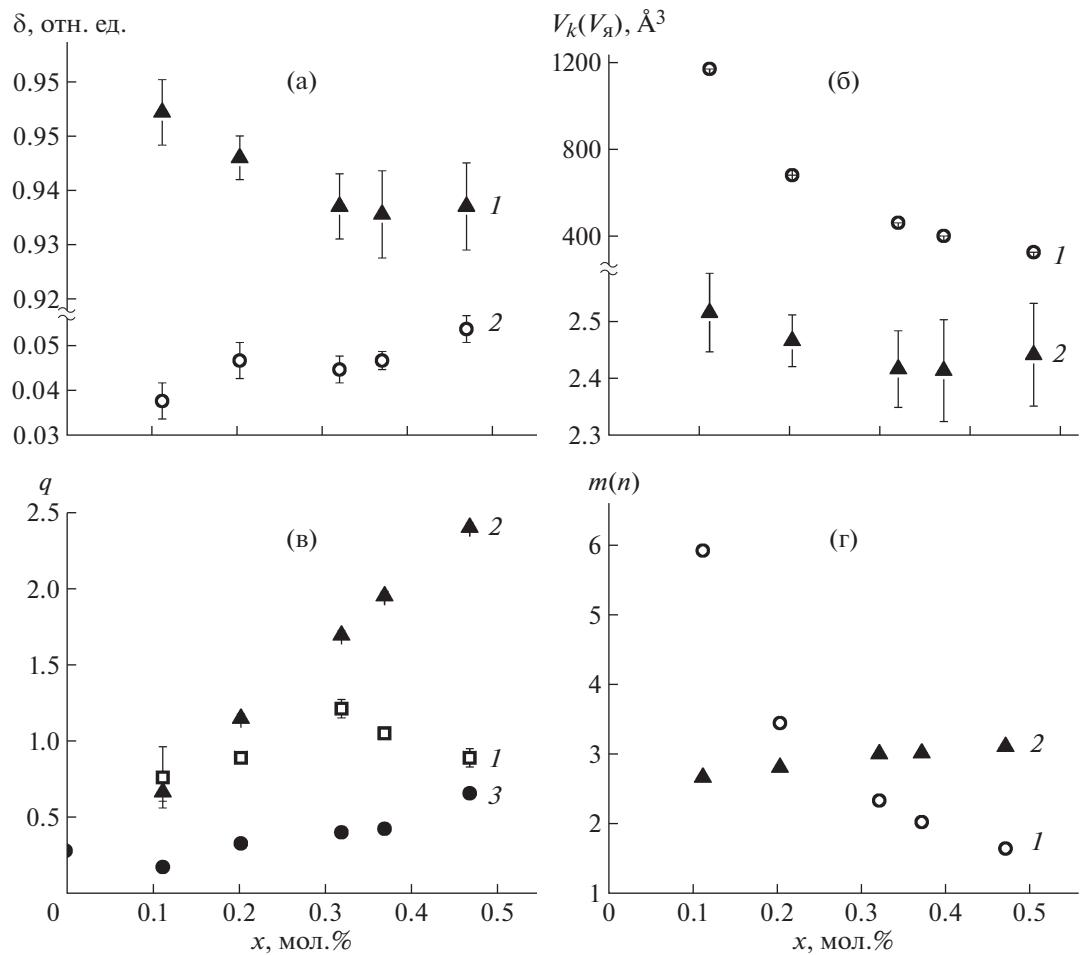


Рис. 4. Концентрационные зависимости а относительного размера анионного ядра δ_1 (1) тетраэдрического кластера и б – объема (V_k), приходящегося на один ТК (1) и объема (V_n) анионного ядра кластера (2); в – количества (q) на ячейку: релаксированных ионов фтора $F_{int(32f)1}$ (1), числа межузельных ионов фтора $F_{int(32f)3}$ в позиции (32f)3 (2), доли вакантных тетраэдрических полостей V_F (3); г – усредненного объема m (1) и числа катионов La^{3+} (2), приходящихся на один ТК $\text{Sr}_{4-n}\text{La}_n\text{F}_{26}$ в фазах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.1–0.5$).

МОДЕЛЬ СТРОЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$

Согласно современным представлениям о строении нестехиометрических флюоритовых фаз $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ дефекты, образующиеся в результате гетеровалентного замещения катионов M^{2+} на R^{3+} , группируются в кластеры, анионное ядро которых составляют межузельные анионы F_{int}^- . Согласно принципу локальной компенсации заряда вокруг анионного ядра располагаются примесные катионы R^{3+} [36–38], образуя катион-анионные кластеры. Кубооктаэдрические группировки, образуемые анионами фтора в позиции $48i$ ($1/2, y, y$) пр. гр. $Fm\bar{3}m$, являются ядрами октаэдро-кубических катионно-анионных кластеров (ОКК) [39]. Межузельные анионы фтора в пози-

ции $32f$ (x, x, x) образуют ядро тетраэдрического кластера (ТК) [40]. Схемы образования ТК и ОКК представлены в [7, 8].

Во всех изученных в настоящей работе фазах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ обнаружены межузельные анионы $F_{int(32f)1}$ и $F_{int(32f)3}$ в позициях $32f$ с различными координатами x . Анионы в позиции $F_{int(32f)3}$ ($x/a \sim 0.4$), расположенные недалеко от центра октаэдрической полости ($1/2, 1/2, 1/2$) в плотной упаковке из катионов, формируют анионное ядро ТК. Каждый “релаксированный” анион $F_{int(32f)1}$ ($x/a \sim 0.3$) смещен из центра $F_{(8c)}$ ($x/a = 1/4$) тетраэдрической полости из-за близости к дефектной области, оставаясь внутри полости.

Размер ребра анионного ядра ТК определяется расстоянием $F_{int(32f)3}-F_{int(32f)3}$ между вершинами тетраэдра. На рис. 4а показаны относительные

расстояния $F_{int(32f)3}-F_{int(32f)3}$ (относительно расстояний $F_{(8c)}-F_{(8c)}$ бездефектной флюоритовой области SrF_2) для каждого изученного кристалла $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$:

$$\delta_1 = (F_{int(32f)3} - F_{int(32f)3}) / (F_{(8c)} - F_{(8c)}), \quad (1)$$

$$\delta_2 = (F_{(8c)} - F_{int(32f)1}) / (F_{(8c)} - F_{(8c)}). \quad (2)$$

Значение δ_1 плавно уменьшается с увеличением концентрации La в $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ вплоть до $x = 0.32$ и далее не изменяется. Состав $Sr_{0.68}La_{0.32}F_{2.32}$ в пределах точности дифференциально-термического анализа, с помощью которого он был определен, совпадает с составом конгруэнтно плавящейся фазы $Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ [41].

Размер анионного ядра ТК – одна из характеристик нестехиометрических флюоритовых фаз, концентрационное изменение которой отражает типичную для этих фаз аномалию – максимум на температурной кривой плавления [42]. Причины образования максимума, отражающие (в общем виде) химические взаимодействия компонентов систем типа MF_2-RF_3 , до сих пор не выявлены из-за малого количества наблюдаемых корреляций аномалии термического поведения нестехиометрических фаз с их структурой и свойствами. Поэтому наблюдающаяся здесь корреляция дефектного (кластерного) строения $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ вызывает несомненный интерес.

Объем ядра ТК (V_a), представляющего собой правильный тетраэдр, вычисляется по формуле

$$V_a = (\sqrt{2}/12)(F_{int(32f)3} - F_{int(32f)3})^3. \quad (3)$$

На рис. 4б показано концентрационное изменение объема анионного ядра ТК фазы $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$. По мере роста концентрации La объем уменьшается от 2.52(7) до 2.42(7) \AA^3 для состава с $x = 0.32$ и далее увеличивается до 2.44(9) \AA^3 для состава с $x = 0.47$.

Количество ($Q_{Fint(32f)3}$) анионов $F_{int(32f)3}$ в позиции (32f)3 и доля вакантных (по катионам) тетраэдрических полостей (V_F) линейно увеличиваются с ростом концентрации La^{3+} (рис. 4в). Их отношение $Q_{Fint(32f)3}/V_F$ приблизительно равно четырем, что подтверждает предположение об образовании ТК в структуре $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$. Доля вакантных тетраэдрических полостей (V_F) рассчитывается по формуле

$$V_F = 1 - Q_{F(8c)} - Q_{Fint(32f)1}, \quad (4)$$

где $Q_{F(8c)}$ и $Q_{Fint(32f)1}$ – количества матричных и релаксированных анионов в позициях 8c и (32f)1 соответственно.

При образовании ТК фрагмент флюоритовой структуры $[Sr_4F_{23}]^{15-}$ замещается кластерным фрагментом $[Sr_{4-n}La_nF_{26}]$ [8]. В состав ТК $[Sr_{4-n}La_nF_{26}]$

могут входить от одного до четырех катионов La^{3+} ($n = 1-4$). При $n = 1$ и 2 ($[Sr_3LaF_{26}]^{17-}$ и $[Sr_2La_2F_{26}]^{16-}$) избыточный отрицательный заряд, вносимый межузельными анионами $F_{int(32f)3}$, компенсируется анионными вакансиями (двуя и одной для $n = 1$ и 2 соответственно) за пределами кластера. При $n = 3$ ($[SrLa_3F_{26}]^{15-}$) ТК электронейтрален, и компенсирующих избыточный заряд дефектов за пределами кластера в данном случае не образуется. При $n = 4$ кластер $[La_4F_{26}]^{14-}$ имеет избыточный положительный заряд, компенсируемый одним межузельным анионом за пределами кластера – обычно в позиции 4b [43].

На основе полученных в настоящей работе структурных данных для $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ ($x = 0.1-0.5$) рассчитаны усредненный объем кластера (m) и усредненное количество в нем катионов La^{3+} (n) (рис. 4г). Расчет проводили следующим образом. В состав анионного ядра ТК входят четыре аниона $F_{int(32f)3}$. Если предположить, что по четыре аниона $F_{int(32f)3}$ распределено между ТК, то один ТК в среднем приходится на $m = 4/Q_{Fint(32f)3}$ элементарных ячеек $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$, содержащих $n = 4xm$ катионов La^{3+} (здесь 4 – кратность позиции La_{4a}).

Расчет показал, что в изученных кристаллах $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ число катионов La^{3+} , приходящееся на один кластер, линейно увеличивается от 2.6 до 3.13 (рис. 4г) с ростом концентрации LaF_3 , что коррелирует с линейным ростом проводимости изученных фаз. Объем, приходящийся на один ТК, уменьшается от $5.95V = 1170.6(3)$ до $3.38V = 336.1(5) \text{\AA}^3$, где V – объем элементарной ячейки (рис. 4б, г).

Обозначим доли кластеров, содержащие от одного до четырех катионов La^{3+} , как p - $[Sr_3LaF_{26}]^{17-}$, q - $[Sr_2La_2F_{26}]^{16-}$, r - $[SrLa_3F_{26}]^{15-}$, s - $[La_4F_{26}]^{14-}$. Тогда рассчитанному среднему катионному составу кластера будет соответствовать бесконечное множество комбинаций кластеров различного состава, удовлетворяющих уравнению

$$p + 2q + 3r + 4s = 16x/Q_{Fint(32f)3}, \quad (5)$$

поскольку уравнение (5) имеет бесконечное множество решений.

В $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$, предположительно, присутствуют дополнительные к $F_{int(32f)3}$ анионы, компенсирующие избыточный положительный заряд, вносимый кластерами $[La_4F_{26}]^{14-}$. Легкие анионы F^- трудно определить методом РСА на фоне тяжелых катионов Sr^{2+} и La^{3+} . Вероятно, поэтому дополнительные анионы $F_{int(4b)}$ удалось обнаружить только в кристалле $Sr_{0.53}La_{0.47}F_{2.47}$ в количестве 3.6 мол. %. Ионная проводимость флюоритовых фаз $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$, связанная, как считается, с анионами фтора, увеличивается с ро-

стом концентрации La во всей области гомогенности [5]. На высокую подвижность межузельных ионов фтора $F_{int(4b)}$ указывают их повышенные параметры атомных смещений $\beta_{\text{экв}} = 3.1$ по сравнению с другими атомами фтора $F_{int(8c)}$, $F_{int(32f)1}$ и $F_{int(32f)3}$, для которых $\beta_{\text{экв}} = 1.2\text{--}2.0$ (табл. 2).

Во всех исследованных кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ обнаружено как динамическое, так и статическое смещение матричных анионов $F_{(8c)}$. Статическое смещение впервые было выявлено в $\text{Ca}_{0.61}\text{Ce}_{0.39}\text{F}_{2.39}$ [44] и названо позже релаксацией анионной подрешетки. Данное явление широко распространено во флюоритовых нестехиометрических фазах [37, 38, 45, 46]. Вероятно, оно обусловлено различием межатомных расстояний $R\text{--F}$ и $M\text{--F}$ в кластере.

В фазах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ релаксированные анионы $F_{int(32f)1}$ занимают с анионами ядра кластера $F_{int(32f)3}$ позицию одного типа ($32f$), но имеют различные координаты (координата x/a релаксированного аниона меньше). Расстояние, на которое смещаются релаксирующие анионы $F_{int(32f)1}$ (δ_2 на рис. 4а), линейно увеличивается во всем исследованном интервале концентраций ($x = 0.1\text{--}0.5$). Данная зависимость характеризует увеличение расстояния ($F_{(8c)}\text{--}F_{int(32f)1}$), на котором происходит релаксация анионной подрешетки в фазах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ при увеличении в них концентрации La^{3+} .

Концентрационная зависимость заселенности позиций, занимаемой релаксированными анионами $F_{int(32f)1}$ в фазах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (рис. 4в), имеет максимум при $x = 0.32$, что соответствует составу конгруэнтно плавящейся фазы. Вероятно, увеличение концентрации лантана в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ в области $x < 0.32$ приводит к увеличению количества дефектных областей (примыкающих друг к другу кластеров, образующих группы) и соответственно к увеличению концентрации релаксированных анионов вокруг них. В области концентраций $x > 0.32$ происходят агломерации дефектных кластеров и увеличение размеров дефектных областей, что уменьшает их свободную поверхность и приводит к уменьшению количества релаксированных анионов на их периферии. При $x = 0.29\text{--}0.30$ на кривой плавления в системе $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ присутствует максимум [41]. Можно полагать, что концентрационная зависимость количества релаксированных анионов фтора $Q_{int(32f)1}$ отражает химические взаимодействия, происходящие при плавлении–кристаллизации фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, природа которых пока неясна.

Во всех (кроме фазы с $x = 0.11$) изученных в настоящей работе фазах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ обнаружено динамическое смещение матричных анионов к центру кубической пустоты в структуре флюорита, обусловленное тепловыми колебаниями. Для

аккуратного разделения вкладов динамического и статического смещений необходимо проведение дополнительного дифракционного эксперимента при низкой температуре, что позволит существенно снизить тепловое движение атомов и в значительной мере избавиться от динамического вклада в атомные смещения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что SrF_2 и фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ($x = 0.11, 0.20, 0.32, 0.37, 0.47$) принадлежат к структурному типу CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$. В SrF_2 обнаружены вакансии в анионном мотиве в количестве 3.6(1)%. Во всех изученных кристаллах $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ найдены вакансии в основном анионном мотиве, а также межузельные ионы фтора трех типов: два в позициях $32f$ с различными координатами и один в позиции $4b$.

Предложена модель дефектного строения фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, согласно которой межузельные анионы фтора и примесные катионы La^{3+} группируются в кластеры $[\text{Sr}_{1-n}\text{La}_n\text{F}_{26}]$ тетраэдрической конфигурации. Ядро кластера образуют анионы $F_{int(32f)3}$.

Установлено, что с увеличением концентрации LaF_3 в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ объем анионного ядра тетраэдрического кластера уменьшается от 2.52(7) до минимального значения 2.42(7) \AA^3 для состава с $x = 0.32$, близкого к мольной доле LaF_3 в кристалле с конгруэнтным характером плавления, и далее увеличивается до 2.44(9) \AA^3 для состава с $x = 0.47$.

Количество La^{3+} в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, в среднем приходящееся на один кластер, линейно увеличивается от 2.6 до 3.13 с ростом концентрации LaF_3 , а усредненный объем, приходящийся на один тетраэдрический кластер, уменьшается от 1170.6(3) до 336.1(5) \AA^3 .

Концентрационная зависимость заселенности позиций, занимаемой релаксированными анионами $F_{int(32f)1}$ в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, имеет максимум при $x = 0.32$. Состав данного кристалла близок к составу конгруэнтно плавящегося кристалла. Вероятно, ход данной кривой обусловлен изменением количества и размеров дефектных областей в исследованных кристаллах.

Данные о кристаллической структуре исследованных фаз депонированы в банк данных неорганических соединений ICSD: № 433467 (SrF_2), 433460 ($\text{Sr}_{0.89}\text{La}_{0.11}\text{F}_{2.11}$), 433461 ($\text{Sr}_{0.80}\text{La}_{0.20}\text{F}_{2.20}$), 433464 ($\text{Sr}_{0.68}\text{La}_{0.32}\text{F}_{2.32}$), 433465 ($\text{Sr}_{0.63}\text{La}_{0.37}\text{F}_{2.37}$), 433466 ($\text{Sr}_{0.53}\text{La}_{0.47}\text{F}_{2.47}$).

Работа выполнена в рамках НИР Института кристаллографии РАН по теме “Новые кристаллические и функциональные материалы” при

поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН и Российского фонда фундаментальных исследований (научный проект № 17-02-01145) с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов”.

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., Комаръкова 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. 708.
6. Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др. // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1169.
7. Сульянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 1. С. 79.
8. Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2012. Т. 58. № 5. С. 667.
9. Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 1. С. 19.
10. Сульянова Е.А., Каримов Д.Н., Сульянов С.Н. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 159.
11. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 6. С. 976.
12. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Сульянова Е.А. и др. // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 1. С. 133.
13. Naylor B.F. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. № 1. P. 150.
14. Sobolev B.P., Fedorov P.P. // J. Less-Common. Met. 1978. V. 60. № 1. P. 33.
15. Fedorov P.P., Sobolev B.P. // J. Less-Comm. Met. 1979. V. 63. № 1. P. 31.
16. Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
17. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. B. 229. № 5. S. 345. doi 10.1515/zkri-2014-1737
18. Becker P.J., Coppens P. // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. № 2. P. 129.
19. International Tables for Crystallography V. C. / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
20. Сульянова Е.А., Щербаков А.П., Молчанов В.Н. и др. // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 2. С. 210.
21. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 4. P. 1277.
22. Белослудов В.Р., Ефремова Р.И., Матизен Э.В. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 5. С. 1311.
23. Derington C.E., Navrotsky A., O'Keeffe M. // Solid State Commun. 1976. V. 18. P. 47.
24. Schroter W., Nolting J. // J. Phys. Colloq. 1980. V. 41. № C6. P. 20.
25. Volodkovich L.M., Petrov G.S., Vecher R.A., Vecher A.A. // Thermochim. Acta. 1985. V. 88. P. 497.
26. Сорокин Н.И. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. № 8. С. 1528.
27. Thomas M.W. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 40. P. 111.
28. Schoonman J. // Solid State Ionics. 1980. V. 1. P. 121.
29. Filder W.L. Ionic conductivity of calcium and strontium fluorides // NASA Technical Note D-3816. 1967. 21 p.
30. Schoonman J., Den Hartog H.W. // Solid State Ionics. 1982. V. 7. P. 9.
31. Bollmann W. // Kristall und Technik. 1980. B. 15. № 2. S. 197.
32. Oberschmidt J., Lazarus D. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 5823.
33. Fontanella J.J., Wintersgill M.C., Chadwick A.V. et al. // J. Phys. C. 1981. V. 14. P. 2451.
34. Forsyth J.B., Wilson C.C., Sabine T.M. // Acta Cryst. A. 1989. V. 45. P. 244.
35. Cooper M.J., Rouse K.D. // Acta Cryst. A. 1971. V. 27. P. 622.
36. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Cooper M.J. // J. Phys. C. 1971. V. 4. № 18. P. 3107.
37. Hull S., Wilson C.C. // J. Solid State Chem. 1992. V. 100. № 1. P. 101.
38. Hofmann M., Hull S., McIntyre G.J., Wilson C.C. // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. № 4. P. 845.
39. Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 4. С. 605.
40. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И. // Координац. химия. 1986. Т. 12. № 10. С. 1398.
41. Sobolev B.P., Seiranian K.B. // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 17.
42. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038.
43. Соболев Б.П., Голубев А.М., Отрошенко Л.П. и др. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. 1012.
44. Александров В.Б., Гарашина Л.С. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 189. № 2. С. 307.
45. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Steele D. et al. // Solid State Commun. 1970. V. 8. № 3. P. 171.
46. Laval J.P., Mikou A., Frit B. // J. Solid State Chem. 1986. V. 61. № 3. P. 359.
47. Nafziger R.H., Riazance N. // J. Am. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 3. P. 130.