

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.735

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ ГЕРМАНАТНОЙ ФАЗЫ $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{GeO}_4)_3$

© 2020 г. А. Л. Мургин¹, Т. И. Овсечина^{1,*}, П. В. Андреев¹, Д. В. Симановский¹,
А. Е. Егорова¹, В. А. Иванов¹

¹Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*E-mail: ovsetsina@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.10.2018 г.

После доработки 21.12.2018 г.

Принята к публикации 28.03.2019 г.

Изложены результаты рентгеноструктурного исследования новой германатной фазы, выращенной в псевдотройной системе $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 - \text{CaO} - \text{GeO}_2$ с добавлением Cr_2O_3 . Полученное кристаллическое соединение является новым представителем семейства со структурным типом граната.

DOI: 10.31857/S0023476120010154

ВВЕДЕНИЕ

В лазерной технике широко применяют монокристаллы, синтезированные из оксидных систем с добавлением ионов хрома. Наиболее популярными из них – кристаллы форстерита (Mg_2SiO_4) и граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Также для этих целей могут быть успешно использованы кристаллы Ca_2GeO_4 . Однако получение и применение данных кристаллов не лишено известных недостатков [1]. В [2] были предложены новые растворители для выращивания Ca_2GeO_4 и других перспективных для использования в твердотельных лазерах кристаллов германатных фаз. При дальнейшем изучении фазовых диаграмм, построенных для систем с применением предложенных в [2, 3] растворителей, были получены монокристаллы нового соединения. Исследованию их атомной структуры посвящена настоящая работа.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ

Монокристаллы выращивали методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Состав шихты для выращивания был выбран в соответствии с фазовой диаграммой псевдотройной системы $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3 - \text{CaO} - \text{GeO}_2$ [3]: 0.74 мас. % $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{MoO}_3$, 0.17 мас. % GeO_2 и 0.09 мас. % CaO . К указанному составу добавляли Cr_2O_3 в количестве 0.25% от суммы масс Li_2O и MoO_3 . Расплав был приготовлен из следующих реагентов: Li_2CO_3 , MoO_3 , CaCO_3 , GeO_2 , Cr_2O_3 (чистота более 99%). Реагенты механически перемешивали и помещали в платиновый тигель. Смесь нагревали в резистивной печи, оборудованной термоконтролле-

ром COMECO RT1800, обеспечивающим точность поддержания температуры 1°C. Раствор гомогенизировали при температуре 1140°C в течение 1 ч. Кристаллы выращивали в двухзонной печи Enginex Crysten M, оснащенной термодатчиком EURO THERM 2704, обеспечивающим точность поддержания температуры 0.1°C, на платиновой проволоке, помещенной в платиновый тигель диаметром 3 см и высотой 3 см. В процессе выращивания использовался режим снижения температуры со скоростью 0.1–0.2 град/ч в течение 6 сут. Температуру начала кристаллизации определяли экспериментально, и она находилась в диапазоне 1070–1080°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец выращенного монокристалла представлял собой осколок изумрудно-зеленого цвета размером $0.163 \times 0.113 \times 0.058$ мм. Интегральные интенсивности рентгеновских дифракционных отражений измеряли на дифрактометре Oxford Diffraction GEMINI S при температуре 293 К (MoK_α -излучение, графитовый монохроматор). Атомная структура расшифрована методом тяжелого атома и уточнена методом наименьших квадратов (МНК) в полноматричном приближении с использованием программного комплекса SHELX97 [4].

Кристаллографические данные и результаты уточнения параметров исследуемой структуры представлены в табл. 1.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры новой германатной фазы

Химическая формула	$\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{GeO}_4)_3$
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $Ia\bar{3}d$, 8
a , Å	12.2641(1)
V , Å ³	1844.6(2)
ρ , г/см ³	4.566
Излучение, λ , Å	$\text{MoK}\alpha$
μ , мм ⁻¹	13.867
T , К	293(2)
Радиус образца, мм	0.08
Дифрактометр	Xcalibur, Sapphire 3, Gemini
Тип сканирования	ω
Учет поглощения, T_{\min} , T_{\max}	Multi-scan [6], 0.28015, 1.000
θ_{\max} , град	37.35
Пределы h , k , l	$-20 \leq h \leq 19$, $-20 \leq k \leq 16$, $-15 \leq l \leq 20$
Число отражений: измеренных/независимых (N_1), R_{int}/c $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	13858/378, 0.0363/365
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2
Число уточняемых параметров	18
Весовая схема	$1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0191P)^2 + 4.3598P]$, где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
R_1/wR_2 (N_1)	0.0197/0.0537
R_1/wR_2 (N_2)	0.0187/0.0532
S	1.305
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э.Å ⁻³	-0.514/0.446
Программы	SHELX97 [4], WinGX [5], CrysAlis Pro [6], Mercury [7]

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеноструктурное исследование показало, что каркасная структура кристалла $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{GeO}_4)_3$ (рис. 1) типична для группы соединений гранатов [8–11]. Симметрия исследуемого кристалла описывается кубической пр. гр. $Ia\bar{3}d$. Атом Cr координируют шесть атомов O, формируя октаэдр, близкий к правильному. Средняя длина ребра октаэдра составляет 2.45 Å. Координация атома Ge представляет собой тетраэдр с реберными расстояниями 2.732 и 2.954 Å. Средняя длина ребра тетраэдра 2.84 Å, что характерно для тетраэдров Ge [12, 13]. Изоморфных замещений в позициях катионов не выявлено.

Таблица 2 содержит координаты атомов и тепловые параметры. Межатомные расстояния и значения углов в кристалле представлены в табл. 3. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Банк данных неорганических структур (ICSD № 433178).

Таким образом, координация ионов хрома в полученном новом соединении отличается от координации ионов Cr^{4+} в кристаллических структурах Ca_2GeO_4 и других германатных фаз, допированных Cr^{4+} [2]. Следовательно, при значительном увеличении концентрации оксида хрома в шихте (по сравнению с ~0.1–0.5% [1]) происходит рост кристаллической фазы, менее перспективной для использования в качестве активной среды в фемтосекундных лазерах.

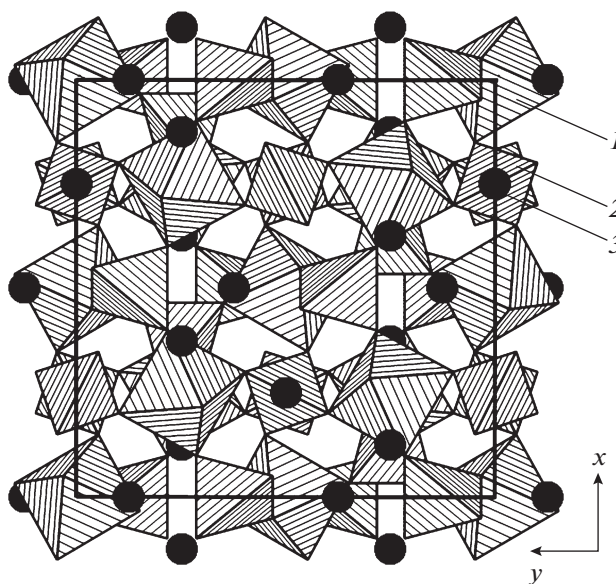


Рис. 1. Кристаллическая структура $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{GeO}_4)_3$: 1 – октаэдр Cr, 2 – тетраэдр Ge, 3 – катион Ca

Таблица 2. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов структуры $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{GeO}_4)_3$

Атом	Позиция	x/a	y/a	z/a	$U_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Cr	16a	1/4	1/4	1/4	0.00342(13)
Ca	24c	0	1/4	1/8	0.00765(13)
Ge	24d	0	1/4	3/8	0.00439(11)
O	96h	0.09949(8)	0.19992(8)	0.28381(8)	0.00695(20)

Таблица 3. Основные межатомные расстояния и углы в структуре $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{GeO}_4)_3$

	Связь	Длина, \AA	Угол	Величина, град
Ge-тетраэдр	Ge–O	$1.7654(10) \times 4$	O–Ge–O	$101.39(7) \times 2$
	O–O	$2.732(6) \times 2$		$113.66(4) \times 4$
		$2.953(4) \times 4$		
Cr-октаэдр	Cr–O	$1.9891(10) \times 6$	O–Cr–O	$88.36(4) \times 6$
	O–O	$2.732(6) \times 6$		$91.64(4) \times 6$
		$2.772(2) \times 6$		
Ca-полиэдр	Ca–O	$2.379(1) \times 4$	O–Ca–O	$69.09(5) \times 4$
	$\langle \text{Ca–O} \rangle$	$2.51(1) \times 4$		$70.09(5) \times 2$
	$\langle \text{O–O} \rangle$	2.44(1)		$72.09(5) \times 2$
		3.21(1)		$74.34(4) \times 4$
				$93.75(5) \times 4$
				$109.83(5) \times 4$
			$113.92(5) \times 2$	
			$124.14(2) \times 4$	
			$159.25(5) \times 2$	
			$165.66(5) \times 2$	

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности (проект № 3.6502.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Marychev M.O., Koseva I., Gencheva G. et al. // J. Cryst. Growth. 2017. V. 461. P. 46.
- Ivanov V.A., Marychev M.O., Andreev P.V. et al. // J. Cryst. Growth. 2015. V. 426. P. 25.
- Ivanov V.A., Marychev M.O., Andreev P.V. et al. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 167. P. 56.
- Sheldrick G.M. // Acta Cryst. A. 2008. V. 64. P. 112.
- Farrugia L.J. // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 837.
- CrysAlis CCD and CrysAlis RED. Rigaku Oxford Diffraction. 2015.
- Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P. et al. // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 453.
- Novak G.A., Gibbs G.V. // Am. Mineral. 1971. V. 56. P. 791.
- Сомов Н.В., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В., Истомин Л.А. // Вестн. ННГУ. 2010. № 5(2). С. 207.
- Милль Б.В., Белоконова Е.Л., Симонов М.А., Белов Н.В. // Журн. структур. химии. 1977. Т. 18. С. 399.
- Lipp C., Strobel S., Lissner F., Niewa R. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68. P. i35.
- Овсецина Т.И., Юнин В.В., Верин И.А., Чупрунов Е.В. // Вестн. ННГУ. 2004. № 1(7). С. 72.
- Овсецина Т.И., Юнин В.В., Верин И.А., Чупрунов Е.В. // Вестн. ННГУ. 2006. № 1(9). С. 85.