

УДК 548.55

ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ДИФРАКЦИИ. II. ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$)

© 2024 г. Е. А. Сульянова^{1,*}, Б. П. Соболев¹, В. И. Николайчик², А. С. Авилов¹¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия*E-mail: sulyanova.e@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 24.06.2024 г.

После доработки 13.08.2024 г.

Принята к публикации 13.08.2024 г.

Методом рентгеноструктурного анализа при 293 и 85 К изучены кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$). Для моделирования их дефектной структуры применена унифицированная кластерная модель наноструктурированных кристаллов со структурой типа флюорита, основанная на полиморфизме соединения KR_3F_{10} ($R = \text{Er, Yb}$). Матричная составляющая $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ содержит Na^+ и R^{3+} в отношении 1 : 1. Часть анионов матрицы смещена из позиции 8с в позицию 32f (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Избыток R^{3+} образует с Na^+ октаэдро-кубические кластеры с ядрами в форме кубооктаэдров $\{\text{F}_{12}\}$, образованных межузельными анионами в позиции 48i. Кластерная составляющая $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ образована октаэдро-кубическими кластерами i -типа. Метод дифракции электронов показал, что кластеры имеют форму пластинок толщиной ~5 нм со сверхструктурным упорядочением. Предложена их модель на основе структуры $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$. Впервые методом дифракции электронов получено экспериментальное подтверждение принадлежности $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ к наноструктурированным кристаллам. При понижении температуры от 293 до 85 К тип кластерной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ не меняется. При 293 К граница смены типа дефектной структуры в ряду $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ расположена между $R = \text{Dy}$ ($Z = 66$) и Ho ($Z = 67$). При понижении температуры от 293 до 85 К положение границы не изменяется.

DOI: 10.31857/S0023476124060034, EDN: YIECYM

ВВЕДЕНИЕ

Работа продолжает начатое в [1] изучение дефектной структуры наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) со структурой типа флюорита. В [1] методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и дифракции электронов впервые изучена дефектная структура кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Унифицированная кластерная модель строения наноструктурированных кристаллов [2, 3] дополнена в [1] моделью матричной составляющей и применена для построения модели дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$.

Наноструктурированные кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ являются продуктами высокотемпературных взаимодействий в системах NaF-RF_3 . Соединение NaRF_4 имеет две модификации. Высокотемпературная модификация принадлежит

к структурному типу флюорита, низкотемпературная – гагаринита (идеализированная формула NaCaYF_6) [4]. Преобразование ИК-излучения в ультрафиолетовое (или видимое) в кристаллах NaRF_4 , легированных двумя редкоземельными примесями ($R' + R''$) [5], позволяет использовать их в виде наночастиц типа “ядро–оболочка” для визуализации *in vivo* глубоких тканей, например, для флуоресцентной маркировки клеток карциномы [6]. И кубическая, и гексагональная модификации $\text{NaRF}_4(R' + R'')$ с разной эффективностью обеспечивают преобразование ИК-излучения в ультрафиолетовое (или видимое) [7–9].

Дефектная структура $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Ho, Yb, Y}$ изучена ранее [10–15]. Установлено, что в кристаллах с $R = \text{Ho, Y}$ присутствуют межузельные анионы в позиции 48i и в позиции 32f

(“релаксировавшие” анионы, смещенные из позиции 8с). В кристалле с $R = \text{Yb}$ обнаружены межузельные анионы во второй позиции 32f, которые участвуют в образовании анионных группировок. Установлено, что тип дефектов в кристаллах с $R = \text{Y}$ не изменяется при изменении температуры T от 10 до 1033 К.

Цель настоящей работы — изучить дефектную структуру $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ и ее зависимость от T . Для ее достижения решены следующие задачи. Методом РСА впервые изучена структура кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Er, Tm, Lu}$, и проведена ревизия структурных данных кристаллов с $R = \text{Ho, Y, Yb}$ при 293 и 85 К. Методом дифракции электронов изучена структура $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, предложена кластерная модель строения наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ на основе разработанной унифицированной модели [2, 3].

В двух работах настоящей серии публикаций получена зависимость от атомного номера Z и T дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ на участке ряда R от Dy до Lu, включая Y. Впервые установлена граница по Z смены типа дефектной структуры в ряду $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рост кристаллов. Кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho, Er, Tm, Yb, Y}$) получены [16] методом Бриджмена. Кристалл $\alpha\text{-Na}_{0.6}\text{Lu}_{0.4}\text{F}_{2.2}$ выращен в аналогичных условиях по международной программе поиска сцинтилляторов для Большого адронного коллайдера [17]. Внешний вид кристаллов представлен в [1].

Изучение структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (Ho-Lu, Y) методом РСА. Образцы для исследований отобраны из конусных частей кристаллических бул и изучены методом РСА при 293 и 85 К на монокристалльном рентгеновском дифрактометре XtaLAB Synergy-DW (Rigaku, Япония) с вращающимся анодом (AgK_α -излучение) с детектором Rigaku HyPix Arc 150° и температурной приставкой Cobra Plus (Oxford Cryosystems). Дифракционные данные обработаны программой CrysAlisPro версии 171.42.72 (Agilent Technologies). Параметры дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Уточнение структуры проведено в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с использованием программы Jana2020 [18]. В экспериментальный массив интенсивностей введены поправки на поглощение для сферического образца, поляризацию, фактор Лоренца и изотропную экстинкцию в приближении Беккера—Коппенса [19] (I тип, угловое распределение Лоренца блоков мозаики). При уточнении ангармонических компонент тензора тепловых колебаний атомов использовано разложение температурного множителя в ряд Грама—Шарлье [20]. Уточнение структурных

параметров МНК проведено по усредненному мас-сиву данных по модулям структурных амплитуд $|F|$ с использованием атомных кривых рассеяния и поправок на аномальное рассеяние [20].

На рис. 1 и 2 показаны разностные карты Фурье электронной плотности кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho, Er, Tm}$ (рис. 1) и с $R = \text{Yb, Lu, Y}$ (рис. 2) при 293 и 85 К. Сплошными и пунктирными изолиниями на картах обозначены соответственно области с положительной и отрицательной электронной плотностью. Координаты указаны в долях элементарной ячейки. Остаточная электронная плотность получена вычитанием из структурных факторов вкладов катионов Na^+ и R^{3+} ($\text{Na}_{(4a)}$ и $\text{R}_{(4a)}$) в позиции 4a и матричных анионов $\text{F}_{(8c)}$, для которых уточнена заселенность занимаемой ими позиции 8с. Параметры атомных смещений уточнены в изотропном приближении. Изолинии проведены с шагом $0.2 \text{ \AA}^{-3}$. Карты Фурье, вычисленные по экспериментальным данным, полученным при 293 К (рис. 1a—1в, 2a—2в), не имеют качественных отличий от карт, рассчитанных по данным, полученным при 85 К (рис. 1г—1е, 2г—2е).

Остаточные максимумы электронной плотности в позиции 24e вблизи позиции, занимаемой катионами (4a), присутствуют во всех изученных в настоящей работе кристаллах. Они свидетельствуют о смещении части катионов вдоль оси 4 в позицию 24e. В окончательном варианте уточнения в позиции 4a располагаются все катионы $\text{Na}^+ - \text{Na}_{(4a)}$ и часть катионов $\text{R}^{3+} - \text{R}_{(4a)}$. Количества $\text{Na}_{(4a)}$ и $\text{R}_{(4a)}$ относятся как 1 : 1. В позиции 24e находится оставшаяся часть катионов $\text{R}^{3+} - \text{R}_{(24e)}$. Выбор типа катиона в позиции 24e пояснен в следующем разделе.

Параметры атомных смещений катионов в позиции 4a кристаллов с $R = \text{Ho, Er}$ и Tm при 293 и 85 К и кристаллов с $R = \text{Yb}$ и Lu при 85 К уточнены в ангармоническом приближении до четвертого порядка разложения в ряд Грама—Шарлье. Параметры атомных смещений катионов в позиции 4a кристаллов с $R = \text{Yb}$ и Lu при 293 К и кристалла с $R = \text{Y}$ при 293 и 85 К уточнены в изотропном приближении.

Максимумы электронной плотности, принадлежащие межузельным анионам, обозначены на картах рис. 1а, 2а как $\text{F}_{(48i)}$, $\text{F}_{(32j)1}$ и $\text{F}_{(32j)3}$. В нижнем индексе указаны занимаемая анионом позиция (в скобках) и порядковый номер согласно удаленности от матричного аниона, если таких позиций несколько.

Характер распределения электронной плотности вблизи матричного аниона $\text{F}_{(8c)}$ свидетельствует о динамических смещениях анионов матрицы. Учет ангармонизма тепловых колебаний анионов $\text{F}_{(8c)}$ до третьего порядка разложения привел к частичному устранению максимумов и полному устранению минимумов электронной плотности. Оставшаяся

Таблица 1. Экспериментальные данные, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структур α - $\text{Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) при 293 и 85 К

<i>R</i>	Ho		Er		Tm	
CCDC	2277212	2277210	2277215	2277213	2277217	2277216
<i>T</i> , К	293	85	293	85	293	85
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, 4					
<i>a</i> , Å	5.5118(1)	5.4933(1)	5.4921(1)	5.4728(1)	5.4718(1)	5.4531(1)
<i>V</i> , Å ³	167.45(1)	165.77(1)	165.66(1)	163.92(1)	163.83(1)	162.155(9)
<i>D_x</i> , г×см ^{−3}	5.948	6.0083	6.0683	6.1328	6.1768	6.2406
μ, мм ^{−м}	15.109	15.262	16.286	16.459	17.347	17.525
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.1279, 0.2237	0.1249, 0.2204	0.1011, 0.1980	0.0985, 0.1964	0.0804, 0.1785	0.0782, 0.1762
Форма образца, цвет	Сферическая, темно-желтый		Сферическая, розовый		Сферическая, светло-зеленый	
Диаметр образца, мм	0.20		0.21		0.22	
Длина волны; λ, Å	Ag <i>K_α</i> ; 0.560873					
θ _{min} –θ _{max} , град	5.05–72.51	5.07–71.98	5.07–71.86	5.09–72.66	5.09–72.52	5.11–72.52
Число измеренных отражений/независимых, <i>R_{int}</i>	4769/214, 0.0331	4733/213, 0.0395	4760/213, 0.0449	4671/214, 0.0417	4650/215, 0.047	4601/208, 0.0497
Метод уточнения, весовая схема	МНК по <i>F</i> , <i>w</i> = 1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.000064× <i>F</i> ²)					
Число уточняемых параметров/ограничений	15 / 1					
<i>R/wR</i> , %	1.04/1.28	1.01/1.27	1.13/1.42	0.95/1.23	1.11/1.33	0.94/1.25
Δρ _{min} / Δρ _{max} , э·Å ^{−3}	−0.38/0.42	−0.43/0.42	−0.52/0.43	−0.48/0.27	−0.40/0.29	−0.40/0.35
<i>S</i>	0.97	1.04	1.09	0.99	1.00	1.01

<i>R</i>	Yb		Lu		Y	
CCDC	2277219	2277218	2277222	2277220	2277214	2277211
<i>T</i> , К	293	85	293	85	293	85
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, 4					
<i>a</i> , Å	5.4590(1)	5.4402(1)	5.4452(1)	5.4275(1)	5.5066(1)	5.4882(1)
<i>V</i> , Å ³	162.68(1)	161.01(1)	161.45(1)	159.88(1)	166.975(9)	165.31(1)
<i>D_x</i> , г×см ^{−3}	6.321	6.3867	6.4168	6.4798	4.1504	4.1923
μ, мм ^{−м}	18.502	18.694	19.683	19.877	11.414	11.53
<i>T_{min}</i> , <i>T_{max}</i>	0.0775, 0.1749	0.0754, 0.1724	0.0753, 0.1732	0.0593, 0.155	0.2022, 0.2874	0.1989, 0.2853
Форма образца, цвет	Сферическая, бесцветный					
Диаметр образца, мм	0.21		0.22		0.20	
Длина волны; λ, Å	Ag <i>K_α</i> ; 0.560873					
θ _{min} –θ _{max} , град	5.1–72.15	5.12–71.9	5.11–72.65	5.13–72.31	5.06–71.49	5.08–72.15
Число измеренных отражений/независимых, <i>R_{int}</i>	4658/210, 0.0562	4593/205, 0.0608	4558/208, 0.0507	4543/206, 0.0607	4502/212, 0.0313	4690/213, 0.0274
Метод уточнения, весовая схема	МНК по <i>F</i> , <i>w</i> = 1/(σ ² (<i>F</i>) + 0.000064 <i>F</i> ²)					
Число уточняемых параметров/ограничений	15/1	17/1	14/1	16/1	13/1	13/1
<i>R/wR</i> , %	1.04/1.28	1.01/1.38	1.11/1.39	1.18/1.43	1.71/2.03	1.43/1.54
Δρ _{min} / Δρ _{max} , э·Å ^{−3}	−0.38/0.42	−0.49/0.35	−0.32/0.43	−0.39/0.41	−0.41/0.44	−0.31/0.29
<i>S</i>	0.97	1.07	1.11	1.16	1.33	1.16

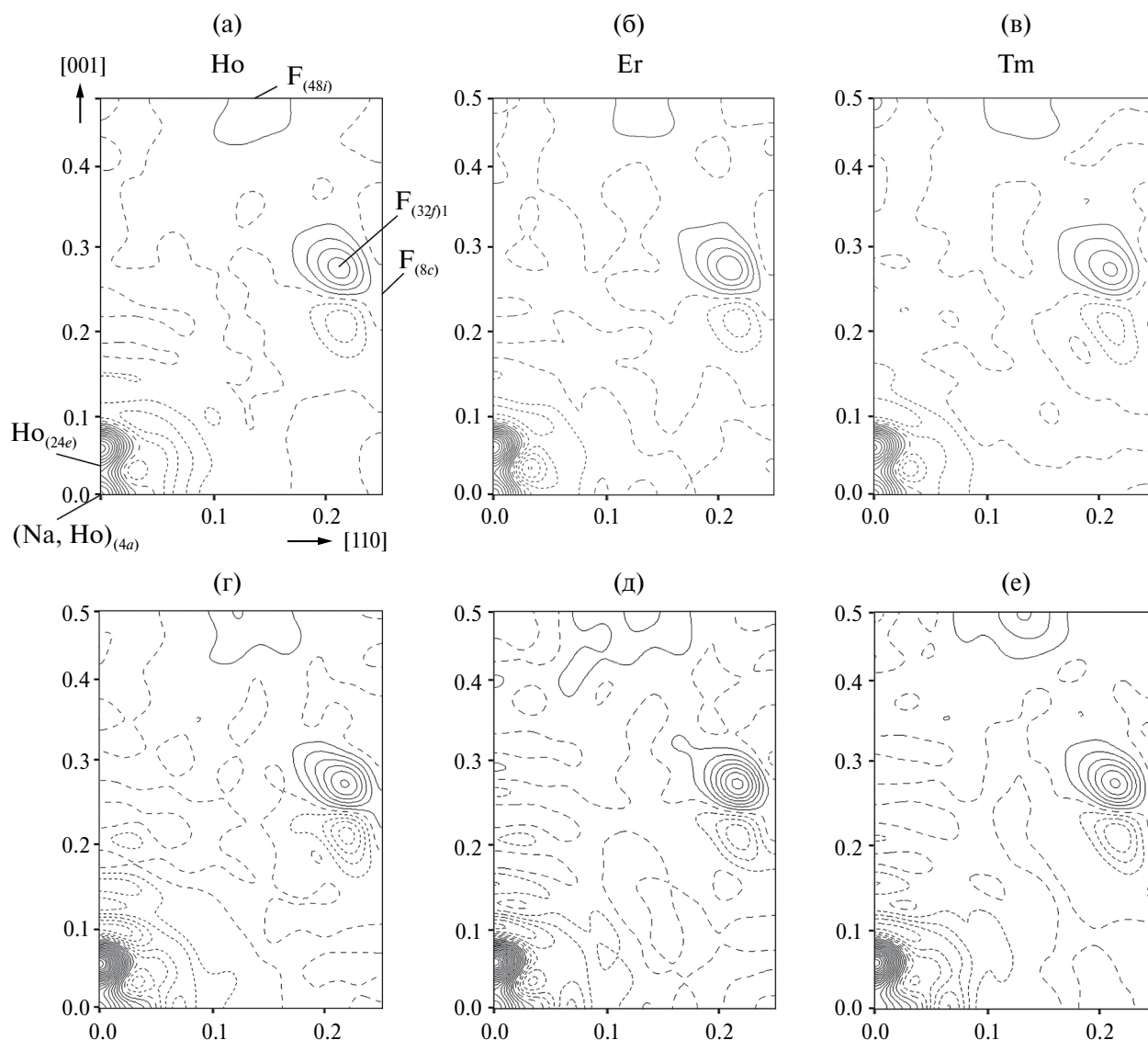


Рис. 1. Разностные карты Фурье электронной плотности $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $\text{R} = \text{Ho}$ (а, г), Er (б, д), Tm (в, е) в плоскости (110) при 293 (а–в) и 85 К (г–е).

после учета ангармонизма тепловых колебаний аниона $\text{F}_{(8c)}$ электронная плотность в позиции $32f$ принадлежит смещенным (релаксировавшим) анионам матрицы, обозначенным $\text{F}_{(32f)1}$. Координаты, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($\text{R} = \text{Ho-Lu, Y}$) при 293 и 85 К представлены в табл. 2.

Изучение структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ методом дифракции электронов. Образцы для исследований методом дифракции электронов изготавливали размалыванием в агатовой ступке с последующим приготовлением суспензии в гексане C_6H_{14} с помощью ультразвукового диспергирования. Суспензию, содержащую частицы размером 1–5 мкм, осаждали на тонкие углеродные пленки на поддерживающих бериллиевых сетках. Дифракционное исследование проводили в электронном

микроскопе JEM-2000FX (JEOL), оборудованном системой элементного энергодисперсионного анализа INCA (Oxford Instruments). Ускоряющее напряжение составляло 150 кВ. Картины дифракции электронов получены с области размером ~0.5 мкм.

На рис. 3 показаны картины дифракции электронов образца $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ в различных зонах. Вдоль осей $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ визуализируются сверхструктурные относительно флюоритовой решетки отражения. Они имеют слабую интенсивность и размытую, вытянутую форму. Их наличие указывает на присутствие в структуре образца $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ областей с упорядоченной фазой в матричной фазе типа флюорита.

На рис. 3а сверхструктурные отражения вытянуты вдоль осей $\langle 100 \rangle$, что указывает на

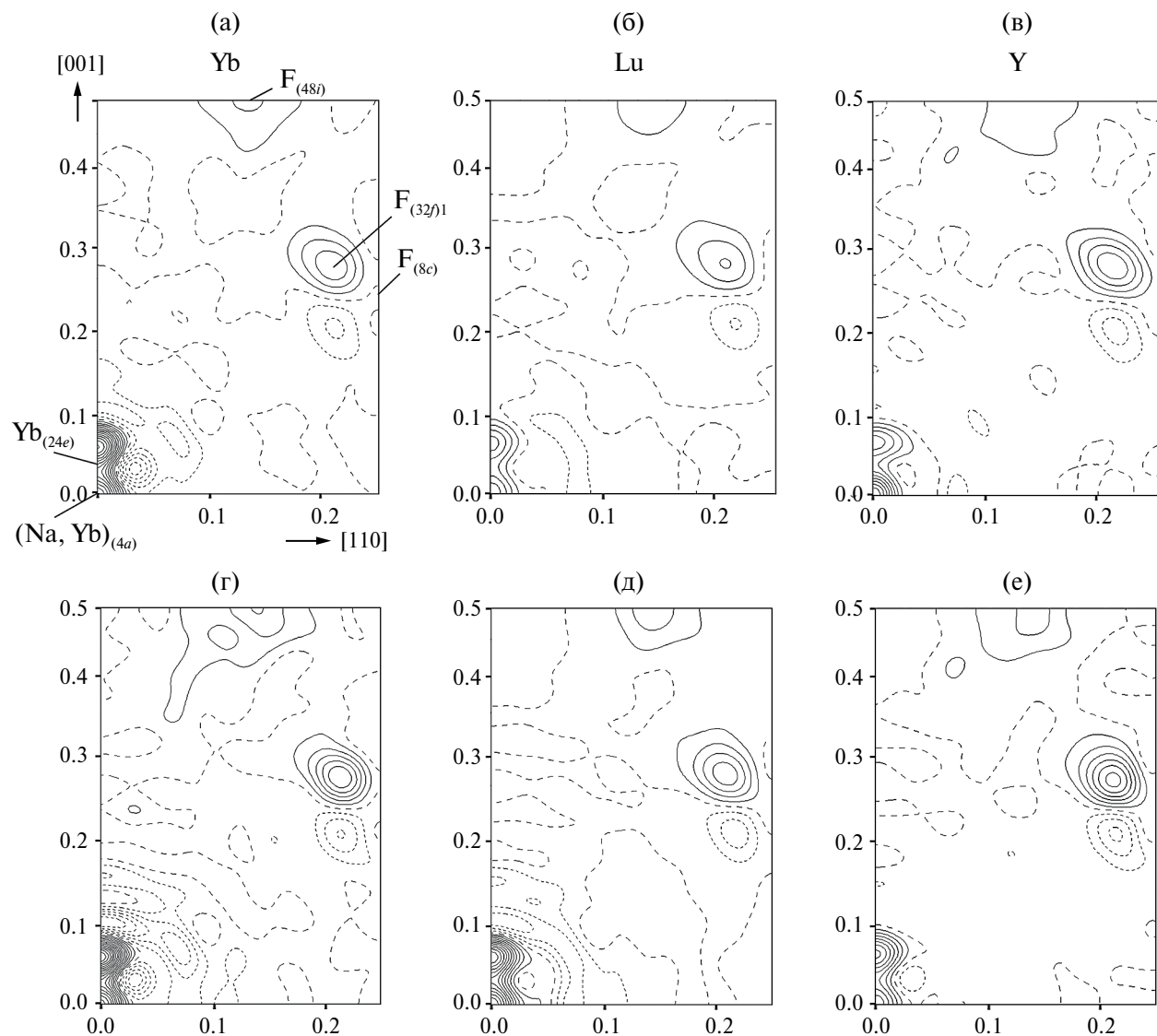


Рис. 2. Разностные карты Фурье электронной плотности $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Yb}$ (а, г), Lu (б, д), Y (в, е) в плоскости (110) при 293 (а–в) и 85 К (г–е).

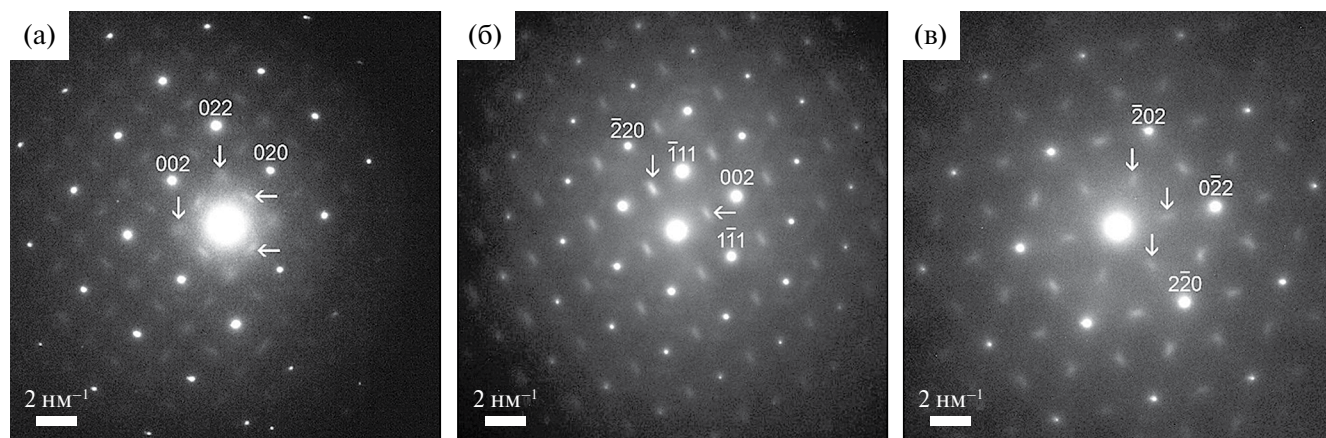


Рис. 3. Картины электронной дифракции образца $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, зоны: а – [100], б – [110], в – [111]. Горизонтальными и вертикальными стрелками указаны сверхструктурные относительно флюоритовой ячейки отражения вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ соответственно.

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq}) в структуре α -Na_{0.4}R_{0.6}F_{2.2} при 293 и 85 К

	T, K	Атом	Позиция	q	x/a	y/b	z/c	$U_{eq}, \text{\AA}^2$
Ho	293	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0126(1)
		Ho _(4a)		0.400				
		Ho _(24e)	24e	0.033	0.0380(9)	0	0	0.0095(5)
		F _(8c)	8c	0.641(5)	0.25	0.25	0.25	0.0298(8)
		F _{(32f)1}	32f	0.052(3)	0.295(3)	0.295(3)	0.295(3)	0.022(3)
		F _(48i)	48i	0.042(2)	0.138(3)	0.138(3)	0.5	0.032(3)
	85	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0095(1)
		Ho _(4a)		0.400				
		Ho _(24e)	24e	0.033	0.0367(7)	0	0	0.0053(3)
		F _(8c)	8c	0.643(5)	0.25	0.25	0.25	0.0240(8)
		F _{(32f)1}	32f	0.050(3)	0.289(3)	0.289(3)	0.289(3)	0.016(2)
		F _(48i)	48i	0.043(3)	0.140(4)	0.140(4)	0.5	0.034(4)
Er	293	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0116(3)
		Er _(4a)		0.400				
		Er _(24e)	24e	0.033	0.039(1)	0	0	0.0094(6)
		F _(8c)	8c	0.613(7)	0.25	0.25	0.25	0.029(1)
		F _{(32f)1}	32f	0.057(2)	0.292(3)	0.292(3)	0.292(3)	0.020(3)
		F _(48i)	48i	0.043(3)	0.138(4)	0.138(4)	0.5	0.035(6)
	85	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0088(1)
		Er _(4a)		0.400				
		Er _(24e)	24e	0.033	0.0366(7)	0	0	0.0060(4)
		F _(8c)	8c	0.639(6)	0.25	0.25	0.25	0.0238(2)
		F _{(32f)1}	32f	0.045(4)	0.287(1)	0.287(1)	0.287(1)	0.012(1)
		F _(48i)	48i	0.047(3)	0.138(3)	0.138(3)	0.5	0.031(3)
Tm	293	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0127(1)
		Tm _(4a)		0.400				
		Tm _(24e)	24e	0.033	0.0393(9)	0	0	0.0087(5)
		F _(8c)	8c	0.607(7)	0.25	0.25	0.25	0.0308(8)
		F _{(32f)1}	32f	0.059(2)	0.294(4)	0.294(4)	0.294(4)	0.025(3)
		F _(48i)	48i	0.043(3)	0.134(3)	0.134(3)	0.5	0.031(3)
	85	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0106(3)
		Tm _(4a)		0.400				
		Tm _(24e)	24e	0.033	0.045(2)	0	0	0.0056(3)
		F _(8c)	8c	0.625(5)	0.25	0.25	0.25	0.0255(8)
		F _{(32f)1}	32f	0.046(3)	0.292(3)	0.292(3)	0.292(3)	0.016(2)
		F _(48i)	48i	0.048(3)	0.138(2)	0.138(2)	0.5	0.025(2)
Yb	293	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.01338(4)
		Yb _(4a)		0.400				
		Yb _(24e)	24e	0.033	0.0365(3)	0	0	0.0128(2)
		F _(8c)	8c	0.586(4)	0.25	0.25	0.25	0.034(3)
		F _{(32f)1}	32f	0.063(3)	0.289(5)	0.289(5)	0.289(5)	0.029(7)
		F _(48i)	48i	0.044(3)	0.132(3)	0.132(3)	0.5	0.028(3)
	85	Na _(4a)	4a	0.400	0	0	0	0.0118(3)
		Yb _(4a)		0.400				
		Yb _(24e)	24e	0.033	0.0357(8)	0	0	0.053(3)
		F _(8c)	8c	0.601(3)	0.25	0.25	0.25	0.029(2)
		F _{(32f)1}	32f	0.051(3)	0.283(5)	0.283(5)	0.283(5)	0.016(2)
		F _(48i)	48i	0.049(3)	0.141(3)	0.141(3)	0.5	0.027(3)

Окончание таблицы 2.

	<i>T</i> , К	Атом	Позиция	<i>q</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} , Å ²
Lu	293	Na _(4a)	4 <i>a</i>	0.400	0	0	0	0.0159(3)
		Lu _(4a)		0.400				
		Lu _(24e)	24 <i>e</i>	0.033	0.0486(6)	0	0	0.0161(5)
		F _(8c)	8 <i>c</i>	0.529(8)	0.25	0.25	0.25	0.0319(7)
		F _{(32f)1}	32 <i>f</i>	0.078(3)	0.296(3)	0.296(3)	0.296(3)	0.033(3)
		F _(48i)	48 <i>i</i>	0.043(4)	0.147(2)	0.147(2)	0.5	0.028(3)
	85	Na _(4a)	4 <i>a</i>	0.400	0	0	0	0.0149(3)
		Lu _(4a)		0.400				
		Lu _(24e)	24 <i>e</i>	0.033	0.0397(5)	0	0	0.0081(2)
		F _(8c)	8 <i>c</i>	0.570(5)	0.25	0.25	0.25	0.0282(8)
		F _{(32f)1}	32 <i>f</i>	0.058(3)	0.296(3)	0.296(3)	0.296(3)	0.021(2)
		F _(48i)	48 <i>i</i>	0.050(3)	0.147(2)	0.147(2)	0.5	0.027(2)
Y	293	Na _(4a)	4 <i>a</i>	0.400	0	0	0	0.01283(7)
		Y _(4a)		0.400				
		Y _(24e)	24 <i>e</i>	0.033	0.0359(8)	0	0	0.0165(8)
		F _(8c)	8 <i>c</i>	0.625(5)	0.25	0.25	0.25	0.0310(7)
		F _{(32f)1}	32 <i>f</i>	0.056(3)	0.293(3)	0.293(3)	0.293(3)	0.019(3)
		F _(48i)	48 <i>i</i>	0.042(2)	0.136(2)	0.136(2)	0.5	0.030(2)
	85	Na _(4a)	4 <i>a</i>	0.400	0	0	0	0.00904(5)
		Y _(4a)		0.400				
		Y _(24e)	24 <i>e</i>	0.033	0.0351(5)	0	0	0.0098(4)
		F _(8c)	8 <i>c</i>	0.644(5)	0.25	0.25	0.25	0.0254(7)
		F _{(32f)1}	32 <i>f</i>	0.046(3)	0.292(2)	0.292(2)	0.292(2)	0.013(2)
		F _(48i)	48 <i>i</i>	0.045(3)	0.134(2)	0.134(2)	0.5	0.029(3)

пластинчатую форму областей упорядоченной фазы, ограниченную плоскостями типа (100) и имеющую толщину ~5 нм. Толщина определена по степени вытянутости отражений.

Сверхструктурные отражения вдоль осей <110> (рис. 3а) не вытянуты и могут быть следствием двойной дифракции во взаимно-перпендикулярных направлениях <100>. В других дифракционных зонах (рис. 3б, 3в) сверхструктурные отражения вытянуты вдоль осей <110>. Выделение при упорядочении одного направления [100] из трех эквивалентных <100> кубической структуры указывает на пониженную симметрию упорядоченной фазы в сравнении с матрицей, имеющей структуру типа флюорита.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первой части настоящей серии [1] с позиции образования наноструктурированных кристаллов *M*_{1-*x*}*R*_{*x*}*F*_{2+*x*} особого типа (с когерентными катионными подрешетками матричной и кластерной наноразмерных составляющих) [21] рассмотрена дефектная структура кристалла α-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}. Примесь группируется в матрице [22], что разделяет дефектную структуру кристалла на кластерную и матричную составляющие.

Опишем изменение дефектной структуры кристаллов α-Na_{0.5-*x*}*R*_{0.5+*x*}*F*_{2+2*x*} на участке ряда *R* от Dy до Lu, а также *R* = Y. Для описания дефектной структуры применена унифицированная кластерная модель [2] строения наноструктурированных кристаллов, дополненная в [1] структурой их матричной составляющей.

Разделение дефектной структуры на кластерную и матричную составляющие основано на количестве катионов *R*³⁺ (*q_R*) и количестве анионов. Кластерные области обогащены катионами *R*³⁺ (*q_R/q_M* > 1). Количество анионов в них превышает стехиометрическое значение восемь атомов на элементарную ячейку. Межузельные анионы кластерных областей обеспечивают локальную компенсацию избыточного заряда, вносимого избытком катионов *R*³⁺. Матричные области имеют стехиометрический состав *MRF*₄. Матричная часть структуры содержит одинаковое количество межузельных анионов и анионных вакансий. В кластерных областях количество межузельных анионов не равно количеству вакансий в анионном мотиве.

Модель кластерной составляющей дефектной структуры кристаллов α-*M*_{0.5-*x*}*R*_{0.5+*x*}*F*_{2+2*x*}. Модельное представление дефектной структуры α-*M*_{0.5-*x*}*R*_{0.5+*x*}*F*_{2+2*x*} показано на рис. 4. Структура

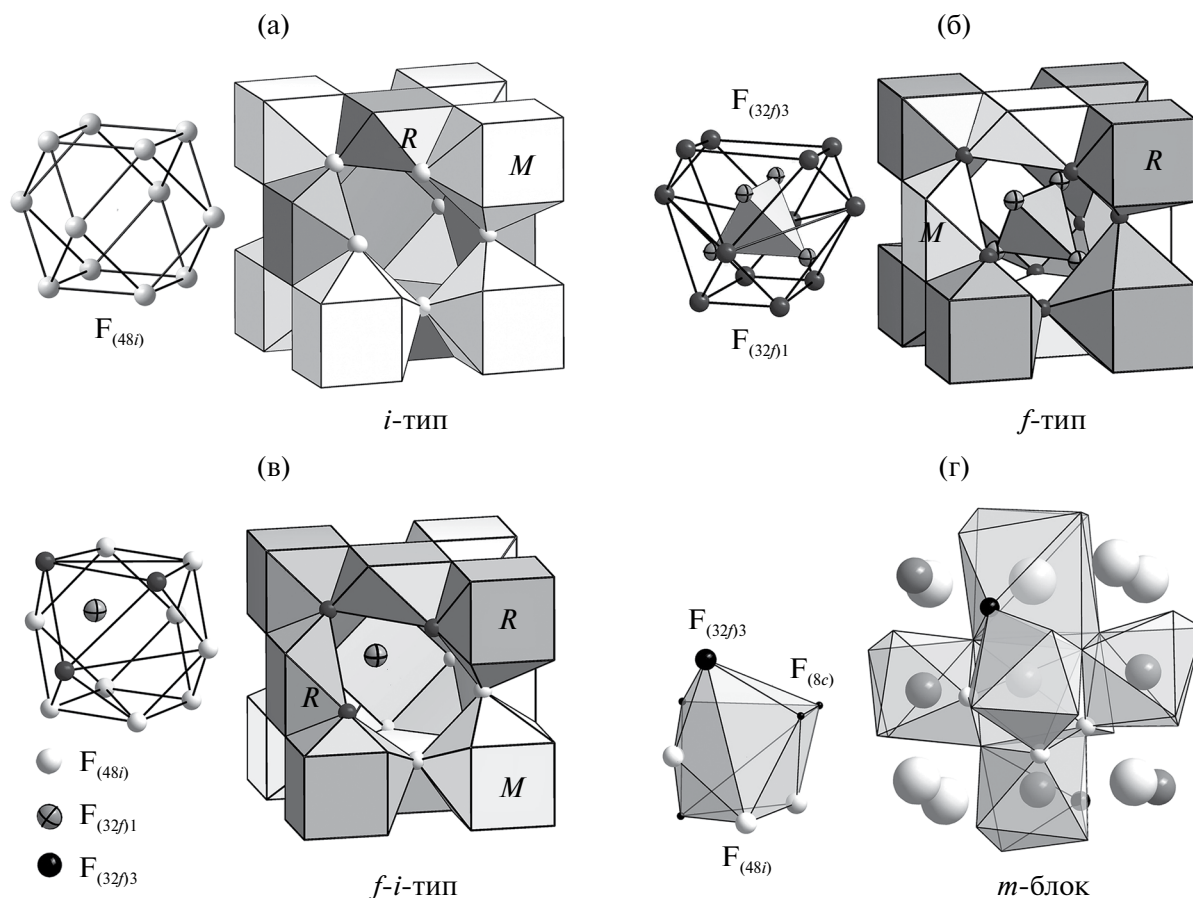


Рис. 4. Октаэдро-кубические кластеры *i*- (а), *f*- (б) и *f-i*-типов (в), а также матричный элемент (*m*-блок) в структуре наноструктурированных кристаллов (г).

кластерных областей строится на основе октаэдро-кубического кластера. Конфигурации кластеров описывает унифицированная модель [2]. Кластеры имеют форму куба (рис. 4а–4в), в центрах граней и в вершинах которого расположены катионы разного сорта, имеющие разные координационные числа.

Межузельные анионы обозначены на рис. 4 светлыми ($\text{F}_{(48i)}$), темными ($\text{F}_{(32f)3}$) и заштрихованными ($\text{F}_{(32f)1}$) шарами. Ядро кластера – кубооктаэдрическая анионная группировка $\{\text{F}_{12}\}$, образованная межузельными анионами $\text{F}_{(48i)}$ и $\text{F}_{(32f)3}$. Анионы $\text{F}_{(48i)}$ образуют правильные кубооктаэдры $\{\text{F}_{(48i)}\}_{12}$, на основе которых построены кластеры *i*-типа (рис. 4а). Анионы $\text{F}_{(32f)3}$ образуют искаженные кубооктаэдры $\{\text{F}_{(32f)3}\}_{12}$, составляющие основу кластера *f*-типа (рис. 4б). Внутри искаженного кубооктаэдра могут располагаться до четырех смещенных из позиций 8с матричных (релаксировавших) анионов $\text{F}_{(32f)1}$ (рис. 4б). Расположение анионов внутри правильного кубооктаэдра в кластере рассмотрим в следующем разделе.

Промежуточным между *f*- и *i*-типами дефектной структуры является гибридный *f-i*-тип (рис. 4в) [3].

В соединениях $\beta\text{-KR}_3\text{F}_{10}$ он является структурной единицей [23, 24] и содержит в себе все типы межузельных анионов, встречающиеся в наноструктурированных кристаллах $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ со структурой флюорита.

Тип структуры кластерных областей наноструктурированных кристаллов отличен от флюорита. Дальний порядок в расположении кластеров отсутствует, поэтому такие кристаллы сохраняют кубическую симметрию. Катионы распределяются по позициям в октаэдро-кубическом кластере согласно их размерам. Большие по размеру катионы располагаются в вершинах элементарной ячейки, поскольку при таком расположении объем их координационного полиэдра наибольший.

Меньшие по размеру катионы располагаются в центрах граней элементарной ячейки в полиэдрах меньшего объема. В кластере *f-i*-типа в центрах граней элементарной ячейки могут располагаться как катионы R^{3+} , так и $\text{M}^+(\text{M}^{2+})$. При достижении некоторого критического соотношения размеров катионов разного сорта $\text{M}^{2+}(\text{Na}^+)$ и R^{3+} в кристалле происходит смена типа кластера. Это соотношение определено для рядов $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2-x}$ по данным РСА

[25]. Катионы в кристаллах с критическим соотношением размеров занимают в кластере любые позиции.

Матричная часть $\alpha\text{-}M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ имеет состав MRF_4 . Структура матричного участка (m -блока) с объемом, равным объему кластера, показана на рис. 4г. Катионный мотив матрицы содержит равное количество катионов R^{3+} и M^+ . Анионный мотив матрицы содержит вакансии, количество которых равно количеству межузельных анионов.

Конфигурация матричного m -блока реализована в производной от флюорита структуре KRF_4 ($R = Y, Ho, Er, Tm, Yb$) [26, 27]. Октаэдрическая часть m -блока содержит четыре катиона R^{3+} и два катиона M^+ , а кубическая часть — два катиона R^{3+} и шесть катионов M^+ . Анионное ядро m -блока состоит из восьми анионов: четырех анионов $F_{(8c)}$, трех анионов $F_{(48i)}$ и одного аниона $F_{(32f)3}$ (рис. 4г). Октаэдро-кубический кластер и m -блок различаются конфигурацией анионного ядра.

Применим унифицированную модель строения наноструктурированных кристаллов [2, 3] для описания зависимости дефектной структуры $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ ($R = Dy-Lu, Y$) от атомного номера Z катионов R^{3+} .

Зависимость дефектной структуры $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ с $R = Dy-Lu, Y$ от атомного номера Z по данным PCA. Дефектная структура $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ изучена в [14, 15] (кристаллы с $R = Ho, Yb, Y$) и [10–13] (кристаллы $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x}$). Составы изученных ранее кристаллов $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ и данные проведенных для них дифракционных экспериментов представлены в табл. 3. В ней также приведены аналогичные данные для кристалла $\alpha\text{-}Na_{0.4}Yb_{0.6}F_{2.2}$, изученного в настоящей работе.

Наиболее полно изучена структура кристаллов $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x}$. Для них исследована

концентрационная ($x = 0.01\text{--}0.14$ [10]) и температурная ($T = 293$ и 1033 К [10], $T = 10\text{--}293$ К [14]) зависимости дефектной структуры. Дифракционный эксперимент проведен с использованием рентгеновского излучения для кристаллов с $x = 0.01, 0.02$ [10], $x = 0.11$ [14] и нейтронов для кристаллов с $x = 0.04, 0.09, 0.14$ [10], $x = 0.11$ [14]. Установлено, что в условиях экспериментов [10, 14] в интервале концентраций $x = 0.01\text{--}0.14$ и температур $10\text{--}1033$ К качественных изменений дефектной структуры $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}Y_{0.5+x}F_{2+2x}$ не происходит. В этих кристаллах присутствуют межузельные анионы $F_{(32f)1}$ и $F_{(48i)}$. Такие же типы межузельных анионов обнаружены в кристалле с $R = Ho$ [15]. В кристалле с $R = Yb$ [15] наряду с анионами $F_{(32f)1}$ и $F_{(48i)}$ обнаружены анионы $F_{(32f)3}$.

Для обнаружения тонких деталей структуры, каковыми являются смещения ионов из занимаемых ими позиций, необходимо достичь в эксперименте максимального пространственного разрешения.

В исследованиях [10–15] уточнение дефектной структуры $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ проводили по экспериментальным данным, содержащим от 28 до 137 независимых отражений, что соответствует разрешению от 0.67 до 0.34 Å (табл. 3). Наилучшее разрешение (0.34 Å) достигнуто в [14] при исследовании кристалла $\alpha\text{-}Na_{0.59}Y_{0.61}F_{2.21}$. Экспериментальный массив данных для этого образца получен времяпролетным методом рассеяния нейтронов [14]. Это единственный из всех изученных ранее кристаллов $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$, в котором, несмотря на отсутствие в экспериментальном массиве данных шести отражений с малыми углами рассеяния (они не были измерены), обнаружены признаки расщепления позиции катионов. Уточнить модель с расщепленной позицией $4a$ не удалось. Параметры атомных смещений катионов в $\alpha\text{-}Na_{0.59}Y_{0.61}F_{2.21}$

Таблица 3. Данные дифракционных экспериментов изученных ранее кристаллов $\alpha\text{-}Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ с $R = Ho, Yb, Y$

<i>R</i>	Ho		Y					Yb	
№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>x</i>	0.105	0.01	0.02	0.04, 0.09, 0.14	0.09	0.11		0.054	0.10
<i>T</i> , K	293				1033	10–293	293	293	
Источник	[15]	[10–13]				[14]		[15]	Наст. работа
Тип анионов	$F_{(32f)1}, F_{(48i)}$							$F_{(32f)1}, F_{(48i)}, F_{(32f)3}$	$F_{(32f)1}, F_{(48i)}$
Тип кластера	<i>i</i>							<i>i+f</i>	<i>i</i>
Излучение	Нейтроны	AgK_{α}		Нейтроны			AgK_{α}	Нейтроны	AgK_{α}
λ , Å	1.167	0.560873		0.59		0.5–5	0.560873	1.167	0.560873
$\sin \theta/l$, Å ^{−1}	0.80	1.00	1.06	1.07	0.81	1.45	1.10	0.75	1.70
Независимые отражения	34	55	61	66	35	137	74	28	212
Разрешение, Å	0.63	0.50	0.47	0.47	0.59	0.34	0.45	0.67	0.29

уточнены в ангармоническом приближении до шестого порядка разложения в ряд Грама–Шарлье. Тенденция к смещению катионов (сорт катиона не определен) в этом кристалле вдоль оси 4 определена на основании формы функции плотности вероятности их смещения из положения равновесия (из позиции 4a).

Использование в настоящей работе современного экспериментального оборудования позволило получить для кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) набор дифракционных данных с разрешением 0.29 Å. В результате не только зафиксированы смещения катионов R^{3+} в позициях 24e и 32f (пр. гр. $Fm\bar{3}m$), но и впервые уточнены их заселенности.

В кристаллах $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ при 293 К обнаружены анионные вакансии в позиции 8c и межузельные анионы в позициях 32f ($F_{(32f)1}$) и 48i ($F_{(48i)}$). Кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ относятся к наноструктурированным кристаллам. Их дефектная структура состоит из матричной и кластерной составляющих.

Модель строения кластерной составляющей кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$), построенная согласно унифицированной модели [2] на основе данных РСА для упорядоченных фаз KR_3F_{10} и $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ с производной от флюорита структурой, показана на рис. 5. Согласно модели кластерная часть кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ содержит октаэдро-кубические кластеры *i*-типа. Катионы R^{3+} в октаэдрической части кластера смещены в позицию 24e в направлении от его центра. Координационные полиэдры этих катионов показаны на рис. 5 темным цветом.

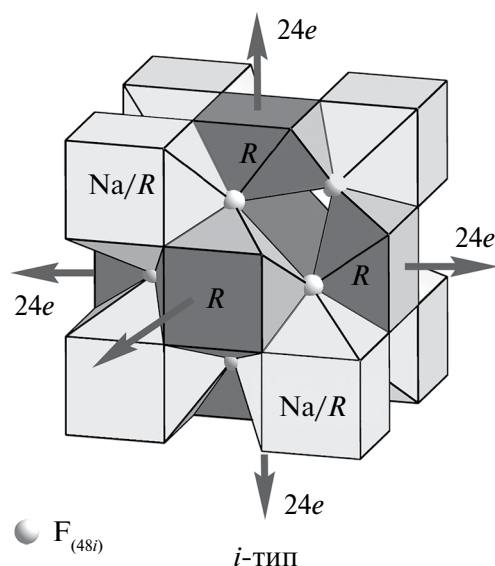


Рис. 5. Модель октаэдро-кубического кластера *i*-типа дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$).

Условия роста изученных в настоящей работе кристаллов аналогичны условиям роста кристаллов в [14, 15]. Кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.395}\text{Ho}_{0.605}\text{F}_{2.21}$ [15] и $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (настоящая работа) имеют одинаковую дефектную структуру с кластерами *i*-типа. Тип дефектной структуры изученного в настоящей работе кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ (*i*-тип) отличается от структуры кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.39}\text{Yb}_{0.554}\text{F}_{2.108}$ (*f-i*- + *i*-тип + анионы в позиции 4b) [15]. Полагаем, что причина различия структур заключается в малом размере экспериментального массива данных (28 независимых отражений), полученного для $\alpha\text{-Na}_{0.39}\text{Yb}_{0.554}\text{F}_{2.108}$ [15]. Низкое разрешение эксперимента не позволило точно определить тип межузельных анионов и смещения катионов из позиции 4a.

Зависимости от Z количеств (q) межузельных анионов в $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ при 293 К показаны на рис. 6 сплошными квадратами ($F_{(48i)}$) и треугольниками ($F_{(32f)1}$). Количество (q) анионов $F_{(48i)}$ во всех кристаллах одинаково в пределах точности определения. Количество анионов $F_{(32f)1}$ на участке ряда R от Dy до Lu зависит от Z в соответствии с уравнением

$$q(Z) = 547Z^3 - 7Z^2 + 0.04Z - 12504. \quad (1)$$

Количество анионов $F_{(32f)1}$ увеличивается примерно в 1.5 раза на участке ряда от Dy ($Z = 66$) до Ho ($Z = 67$) и от Yb ($Z = 70$) до Lu ($Z = 71$) (рис. 6).

Значения структурных параметров кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ находятся между значениями соответствующих структурных параметров кристаллов с $R = \text{Ho}$ и Er . На основе структурных параметров YF_3 установлено, что трифторид иттрия располагается в ряду трифторидов лантаноидов между HoF_3 и ErF_3 с $Z = 67.42$ для Y [28]. Это относит YF_3 к четвертой морфотропной группе D диморфных RF_3 с $R = \text{Er-Lu}$. Значение $Z = 67.42$ для “псевдо YF_3 ” (результат лантаноидного сжатия Ln^{3+}) использовано для значений структурных параметров кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Y}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ на рис. 6.

В унифицированной модели [2, 3] не предусмотрено размещения межузельных анионов в кубооктаэдрическом ядре $\{F_{12}\}$ кластера *i*-типа. Однако такое расположение анионов встречается в упорядоченных фазах с производной от флюорита структурой. Ядро $\{F_{12}\}$ октаэдро-кубического кластера *i*-типа в структуре $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ [29] содержит один межузельный анион. На рис. 7а показан фрагмент Gd_6F_{37} и анионное ядро $\{F_{12}\}$. Внутри кубооктаэдра из анионов $F_{(48i)}$ в структуре $\text{M}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ (рис. 8) [30–32] расположены два аниона.

Позиции, занимаемые этими анионами, не соответствуют позициям межузельных анионов в структуре наноструктурированного кристалла. Вхождение анионов внутрь анионного кубооктаэдра $\{F_{12}\}$ в структурах упорядоченных фаз

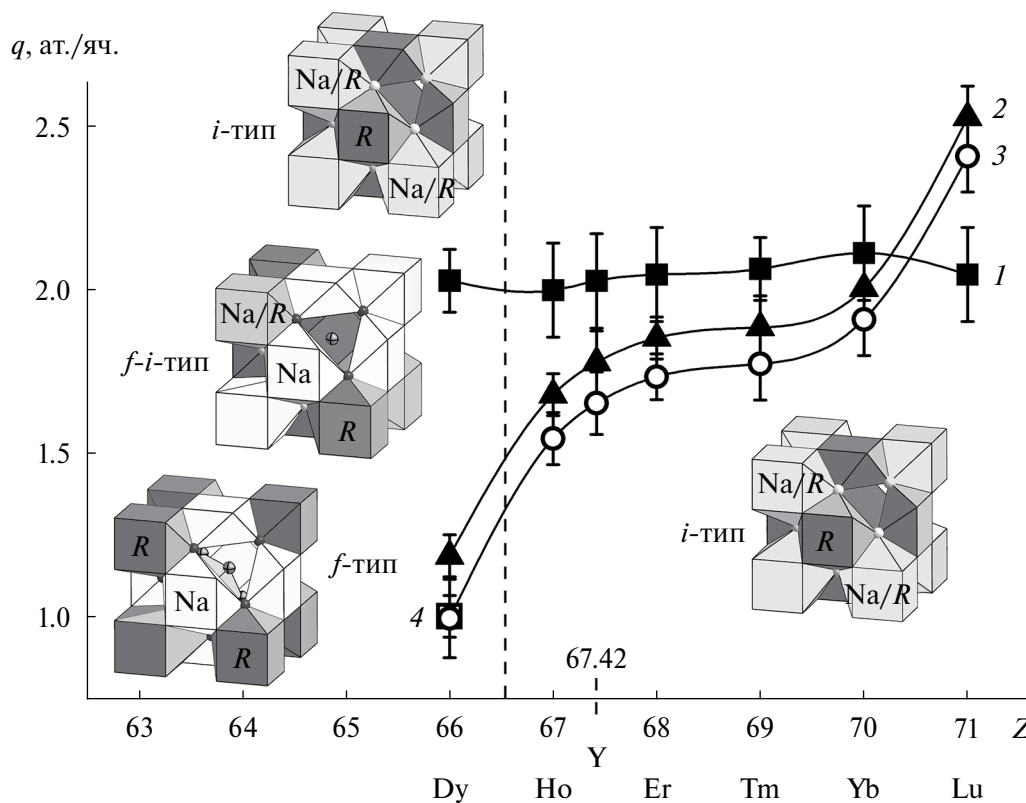


Рис. 6. Зависимость от Z количества анионов $F_{(48i)}$ (1), анионов $F_{(32j)1}$ (2), анионных вакансий mV (3) и анионов $F_{(32j)3}$ (4) в матричной составляющей кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ при 293 К.

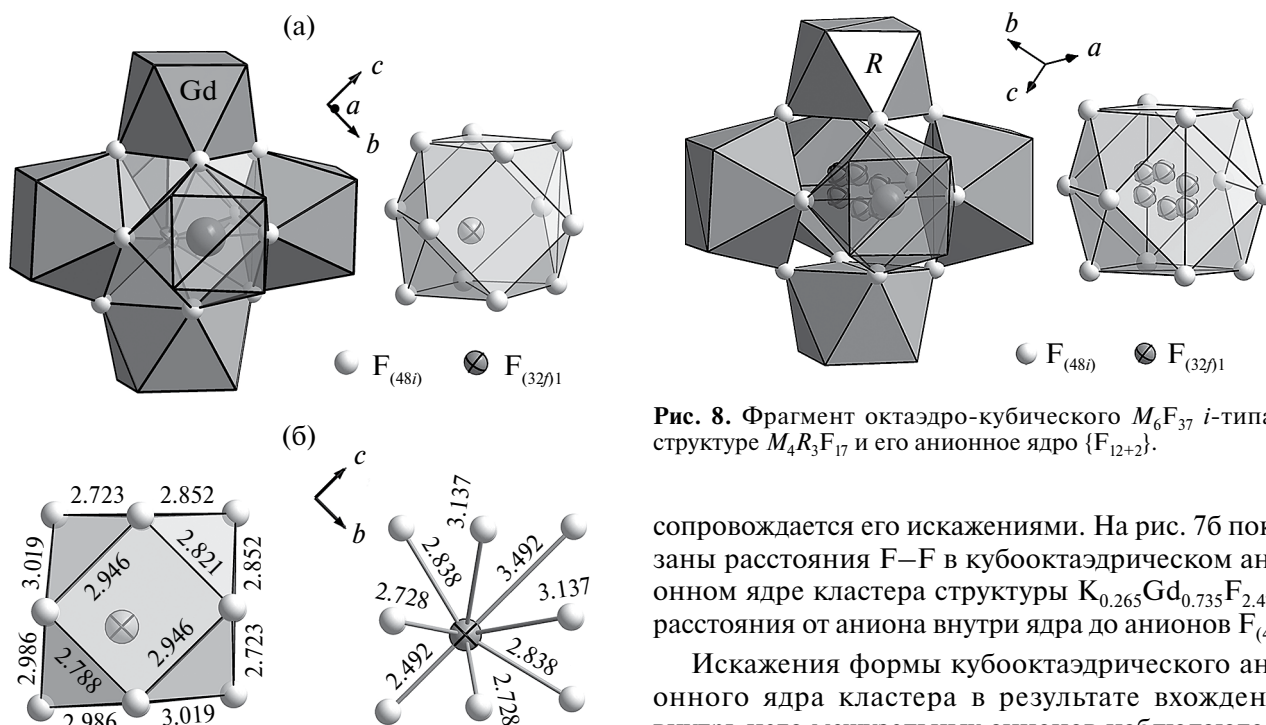


Рис. 7. Октаэдро-кубический кластер Gd_6F_{37} i -типа в структуре $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$: а – фрагмент и анионное ядро $\{\text{F}_{12+1}\}$, б – расстояния F–F в анионном ядре.

Рис. 8. Фрагмент октаэдро-кубического $M_6\text{F}_{37}$ i -типа в структуре $M_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ и его анионное ядро $\{\text{F}_{12+2}\}$.

сопровождается его искажениями. На рис. 7б показаны расстояния F–F в кубооктаэдрическом анионном ядре кластера структуры $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ и расстояния от аниона внутри ядра до анионов $F_{(48i)}$.

Искажения формы кубооктаэдрического анионного ядра кластера в результате вхождения внутрь него межузельных анионов наблюдаются в структуре $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ [33]. Однако низкое разрешение дифракционного эксперимента не позволило надежно определить заселенности позиций,

занимаемых межузельными анионами в этом кристалле. Анализ возможных вариантов вхождения анионов фтора внутрь группировок различной конфигурации, образованных анионами фтора в структуре наноструктурированного кристалла, будет предметом следующих исследований.

В октаэдро-кубическом кластере i -типа без анионов внутри ядра $\{\text{F}_{12}\}$ отношение числа анионов к числу вакансий (V) в позиции $8c$ $q(\text{F}_{(48i)})/V = 1.5$. В $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ $q(\text{F}_{(48i)})/V = 0.65$. Это означает, что вакансии также присутствуют в матричной части кристалла. Матричная составляющая кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ имеет структуру типа флюорита. Она содержит катионы Na^+ и R^{3+} в отношении 1 : 1. Количество анионных вакансий в позиции $8c$ в матричной части кристаллов (mV) рассчитано по формуле

$${}^mV = 8 - q(\text{F}_{(8c)}) - q(\text{F}_{(48i)})/1.5, \quad (2)$$

где $q(\text{F}_{(48i)})/1.5$ – количество анионных вакансий в позиции $8c$ внутри ядра кластера. Зависимость mV от Z показана на рис. 6 открытыми окружностями. Количество анионных вакансий в матричной части равно количеству релаксировавших анионов $\text{F}_{(32)1}$ в пределах точности определения. Это означает, что все релаксировавшие анионы в кристаллах $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ при 293 К

располагаются в матричной части. Внутри ядер октаэдро-кубического кластера в этих кристаллах анионы отсутствуют.

Граница изменения типа дефектной структуры в ряду наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $x = 0.1$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) и $x = 0.15$ ($R = \text{Dy}$) расположена при 293 К в диапазоне Z между 66 (Dy) и 67 (Ho). На данном участке ряда R кластеры f - i - и f -типов переходят в кластеры i -типа. Изменяется конфигурация анионного ядра кластера. Оно приобретает правильную форму, и межузельные анионы $\text{F}_{(32)1}$ в нем исчезают.

Концентрация R в кристалле с $R = \text{Dy}$ превышает концентрацию R в кристаллах с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ на 5 ат. %. Из структурных данных известно, что увеличение концентрации R приводит к смене типа октаэдро-кубического кластера в наноструктурированных кристаллах с i на f - i и f [2]. Для уточнения положения границы смены типа кластерной структуры в изоконцентрационном ряду $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ необходимо изучить структуру кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{F}_{2.2}$.

Зависимость дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ от температуры. Зависимости от Z количеств межузельных анионов в $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ при 85 К показаны на рис. 9 сплошными квадратами для

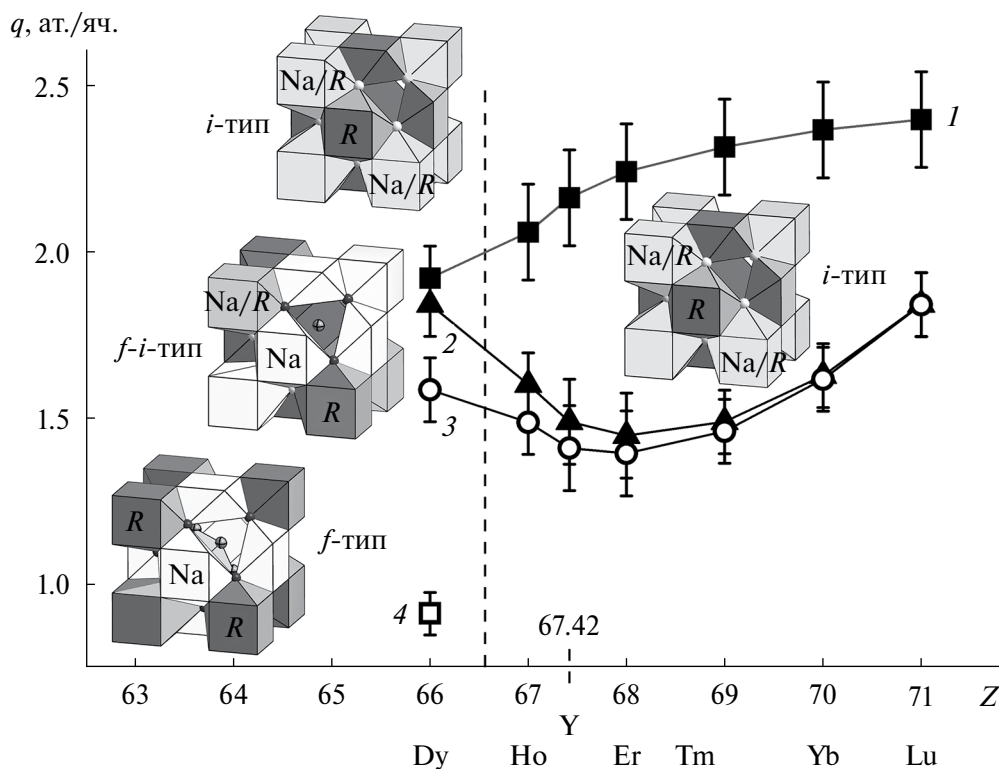


Рис. 9. Зависимость от Z количества анионов $\text{F}_{(48i)}$ (1), анионов $\text{F}_{(32)1}$ (2), анионных вакансий mV (3) и анионов $\text{F}_{(32)3}$ (4) в матричной составляющей кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy-Lu, Y}$ при 85 К.

$q(F_{(48)})$ и треугольниками для $q(F_{(32)})$. Тип дефектной структуры при понижении T кристаллов от 293 до 85 К не изменяется. Изменяются только количественные соотношения между дефектами.

Количество анионов $F_{(48)}$ в исследуемых кристаллах при 85 К увеличивается примерно на 25% с ростом Z от 66 (Dy) до 71 (Lu). Зависимость от Z количества релаксировавших анионов в матричной части кристаллов имеет минимум при $Z = 68$ (Er). Количества $q(F_{(32)})$ в кристаллах с $R = \text{Dy}$ и Lu при 85 К одинаковы в пределах точности определения. Понижение T от 293 до 85 К в условиях настоящего эксперимента приводит к уменьшению примерно в 1.5 раза количества релаксировавших $F_{(32)}$ в матричной составляющей кристалла с Lu и увеличению примерно в 2 раза их количества в матрице кристалла с Dy . Повторный эксперимент при 293 К после нагрева образцов от 85 до 293 К для установления обратимости структурных изменений не проводился.

Применение метода PCA с разрешением до 0.29 Å для ревизии структурных данных для кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Ho}, \text{Yb}, \text{Y}$ и изучение впервые структуры кристаллов с $R = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ позволили выявить смещение катионов R^{3+} в позицию 24e во всех изученных в настоящей работе кристаллах и уточнить модель структуры с учетом этого смещения.

Кластерная составляющая дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Ho-Lu}, \text{Y}$ построена на основе октаэдро-кубического кластера i -типа (рис. 5). Матричная составляющая этих кристаллов представляет собой искаженную структуру типа флюорита. При понижении T от 293 до 85 К тип кластерной составляющей дефектной структуры не изменяется. При понижении T от 293 до 85 К положение границы смены типа дефектной структуры в ряду наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ между $Z = 66$ (Dy) и 67 (Ho) не изменяется.

Дефектная структура $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ по данным дифракции электронов. Присутствие в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ наноразмерных включений упорядоченной фазы, установленное методом дифракции электронов, подтверждает его принадлежность к наноструктурированным кристаллам [21]. Включения имеют форму пластин толщиной ~5 нм, т.е. примерно девять элементарных ячеек флюорита с параметром ~5.55 Å, отвечающим составу $\text{Na}_{0.375}\text{Dy}_{0.625}\text{F}_{3.25}$ [34].

Набор дифракционных данных для кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ индексируется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a = 7.821(8)$, $c = 11.03(5)$ Å, аналогичными в пределах точности определения параметрам упорядоченной фазы кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. За основу структурной

модели микровключений упорядоченной фазы в $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$, так же как и в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, взяты структурные данные $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ [29]. Структура $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ имеет ромбически искаженную решетку CaF_2 с параметрами $a_r \approx 0.5\sqrt{10}a$, $b_r \approx 2a$, $c_r \approx 4\sqrt{10}a$. Модель структуры микровключений упорядоченной фазы в $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с удвоенным параметром решетки c состоит из чередующихся вдоль направления [001] трех кластерных составляющих и одного матричного слоя катионов [1].

Дифракционная картина кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ отличается от дифракционной картины кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ отсутствием диффузного рассеяния. Предполагаем, что основу структуры пластинчатых выделений упорядоченной фазы в кристаллах $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Dy}$ и Yb составляют октаэдро-кубические кластеры i -типа. Кластерные участки структуры в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, состоящие из кластеров f - и f - i -типов, имеют малые размеры ~5.55 Å. Это соответствует одной элементарной ячейке кристалла со структурой типа флюорита, имеющего состав $\text{Na}_{0.375}\text{Dy}_{0.625}\text{F}_{3.25}$ [34].

Новый класс наноструктурированных кристаллов и принадлежность к нему $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Для наноструктурированных материалов была предложена классификация [35], в которой выделены нанопористые структуры, наночастицы, нанотрубки, нановолокна, нанодисперсные среды (коллоиды), наноструктурированные поверхности и пленки. Эта классификация является морфологической. Она практически не изменилась до настоящего времени.

В работах указаны формы нанокристаллов и нанокластеров. Это сочетание реализуется в сильно нестехиометрических кристаллах с дефектной (кластерной) структурой флюорита, известных с начала прошлого столетия [36, 37]. Их дефектное строение интенсивно исследуется с 1969 г. [38–40] по настоящее время [2, 3].

Кристаллы $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ отнесены к новому классу наноструктурированных материалов в 2003 г. [21]. Они принадлежат к неизвестному ранее типу наноструктурированных материалов, имеют внешний вид монокристаллов и взаимодействуют как монокристаллы с рентгеновским излучением. В кристалле выделяют две составляющие: матричную (неискаженного флюорита) и кластерную — концентрирующую ионы R^{3+} и дефекты анионного мотива. Матричная и кластерная составляющие различаются когерентностью катионных подрешеток.

В настоящей работе методом дифракции электронов впервые показана принадлежность кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ к наноструктурированным материалам. Кристаллы $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ со структурой типа флюорита и изотипные им $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

относятся к одному классу наноструктурированных материалов. Их главным отличием, играющим важную роль в областях практического применения, является внешний вид — они выглядят как монокристаллы, поэтому в [2, 3] предложено называть наноструктурированные материалы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ наноструктурированными кристаллами. Для презентации формы таких наноматериалов необходима отдельная публикация.

ВЫВОДЫ

Унифицированная кластерная модель дефектной структуры наноструктурированных кристаллов [2, 3] на основе полиморфизма упорядоченных фаз KR_3F_{10} ($R = \text{Er, Yb}$) впервые применена для ревизии дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho, Y, Yb}$ и ее изучения в случае $R = \text{Er, Tm, Lu}$ при 293 и 85 К.

Установлено, что матричная составляющая кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ представляет собой искаженную структуру типа флюорита, которая содержит катионы Na^+ и R^{3+} в соотношении 1 : 1. Избыточные катионы R^{3+} образуют с катионами Na^+ октаэдро-кубические кластеры. Ядра кластеров представляют собой искаженные кубооктаэдры $\{\text{F}_{12}\}$, составленные из межузельных анионов в позиции $48i$.

Предложена модель дефектной структуры кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ на основе структурных данных упорядоченных фаз KR_3F_{10} и $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ с производной от флюорита структурой, согласно которой их кластерная составляющая содержит кластеры i -типа. Все релаксировавшие анионы $\text{F}_{(32)1}$ располагаются в матричной составляющей.

Впервые применение метода PCA с разрешением 0.29 Å для исследования кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) позволило установить в них смещение катионов R^{3+} в позицию $24e$ и уточнить модель структуры с учетом этого смещения.

При понижении T от 293 до 85 К тип кластерной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho-Lu, Y}$ не изменяется. Количество релаксировавших анионов $\text{F}_{(32)1}$ в матричной части кристалла с $R = \text{Lu}$ уменьшается примерно в 1.5 раза.

Методом дифракции электронов изучена структура $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$. Его кластерная составляющая, как и в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, имеет форму пластинчатых выделений толщиной ~5 нм со сверхструктурным упорядочением. Предполагаем, что в основе структуры этих выделений в кристаллах $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ и $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ лежат октаэдро-кубические кластеры i -типа, а

их структурная модель является производной от структуры $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$.

В настоящей серии работ методом дифракции электронов впервые показана принадлежность $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ к наноструктурированным кристаллам — разновидности наноструктурированных материалов с когерентными подрешетками матричной и кластерной составляющих.

При 293 К граница смены типа дефектной структуры в ряду $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $x = 0.1$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) и $x = 0.15$ ($R = \text{Dy}$) расположена между $Z = 66$ (Dy) и 67 (Ho). При понижении T от 293 до 85 К положение границы не изменяется. Для уточнения положения границы смены типа кластерной структуры в изоконцентрационном ряду $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ необходимо изучить структуру кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Dy}_{0.6}\text{F}_{2.2}$.

Структурные данные для $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) при 293 и 85 К депонированы в банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра. Номера CCDC представлены в табл. 1.

Работа выполнена в рамках госзадания НИЦ “Курчатовский институт” в части роста кристаллов и изучения структуры методом рентгеновской дифракции и дифракции электронов с использованием оборудования центра коллективного пользования “Структурная диагностика материалов”, а также в рамках госзадания № 075-00296-24-01 ИПТМ РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования ИПТМ РАН в части изучения структуры методом дифракции электронов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сульянова Е.А., Соболев Б.П., Николайчик В.И. и др. // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 5. С. 772. <https://doi.org/10.31857/S0023476124050036>
2. Sulyanova E.A., Sobolev B.P. // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3762. <https://doi.org/10.1039/D2CE00280A>
3. Sulyanova E.A., Sobolev B.P. // J. Phys. Chem. C. 2024. V. 128. № 10. P. 4200. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08137>
4. Соболев Б.П., Минеев Д.А., Пашутин В.П. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 791.
5. Liu Y., Lu Y., Yang X. et al. // Nature. 2017. V. 543. P. 229. <https://doi.org/10.1038/nature21366>
6. Oleksa V., Mackova H., Engstova H. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. P. 21273. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-00845-y>
7. Chen G., Shen j., Ohulchansky T.Y. et al. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 9. P. 8280. <https://doi.org/10.1021/nn100457j>

8. Tan M., del Rosal B., Zhang Y. et al. // *Nanoscale*. 2018. V. 10. P. 17771.
<https://doi.org/10.1039/C8NR02382D>
9. Quintanilla M., Hemmer E., Marques-Hueso J. et al. // *Nanoscale*. 2022. V. 14. P. 1492.
<https://doi.org/10.1039/d1nr06319g>
10. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S. et al. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 9–10. № 1. P. 549.
[https://doi.org/10.1016/0167-2738\(83\)90293-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(83)90293-X)
11. Pontonnier L. Relations entre la Structure et les Propriétés de Conductivité Ionique des Solutions Solides à Structure Fluorine Excédentaire en Anions $\text{Na}_{0.5-x}\text{Y}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$. These. Grenoble, 1985. 196 p.
12. Pontonnier L., Aleonard S., Roux M.T. // *J. Solid State Chem.* 1987. V. 69. № 1. P. 10.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90003-X)
13. Pontonnier L., Patrat G., Aleonard S. // *J. Solid State Chem.* 1990. V. 87. № 1. P. 124.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90073-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90073-7)
14. Журова Е.А., Максимов Б.А., Халл С. и др. // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. № 2. С. 277.
15. Otroshchenko L.P., Fykin L.E., Bystrova A.A. et al. // *Crystallography Reports*. 2000. V. 45. № 6. P. 926.
16. Кривандина Е.А., Быстрова А.А., Соболев Б.П. и др. // *Кристаллография*. 1992. Т. 37. № 6. С. 1523.
17. Sobolev B.P. Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1994. 265 p.
18. Petricek V., Palatinus L., Plášil J., Dusek M. // *Z. Kristallogr.* 2023. V. 238. № 7–8. P. 271.
<https://doi.org/10.1515/zkri-2023-0005>
19. Becker P.J., Coppens P. // *Acta Cryst. A*. 1974. V. 30. P. 129.
<https://doi.org/10.1107/S0567739474000337>
20. International Tables for Crystallography V.C. / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
21. Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрперо П. // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.
22. Казанский С.А. // *Письма в ЖЭТФ*. 1983. Т. 38. № 9. P. 430.
23. Aleonard S., Guitel J.C., Roux M. Th. // *J. Solid State Chem.* 1978. V. 24. P. 331.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(78\)90024-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90024-5)
24. Aleonard S., Guitel J.C., Le Fur Y. et al. // *Acta Cryst. B*. 1976. V. 32. № 12. P. 3227.
<https://doi.org/10.1107/S0567740876010005>
25. Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И. // *Координац. химия*. 1986. Т. 12. № 10. С. 1398.
26. Le Fur Y., Khaidukov N.M., Aleonard S. // *Acta Cryst. C*. 1992. V. 48. P. 978.
<https://doi.org/10.1107/S010827019101394X>
27. Grzechnik A., Khaidukov N., Friesec K. // *Dalton Trans.* 2013. V. 42. P. 441.
<https://doi.org/10.1039/C2DT31483E>
28. Sobolev B.P., Sulyanova E.A. // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. V. 24. № 23. P. 17013.
<https://doi.org/10.3390/ijms242317013>
29. Le Fur Y., Aleonard S., Gorius M.F. et al. // *Z. Kristallogr.* 1988. V. 182. P. 281.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1988.182.14.281>
30. Maksimov B.A., Solans Kh., Dudka A.P. et al. // *Crystallography Reports*. 1996. V. 41. P. 56.
31. Achary S.N., Patwe S.J., Tyagi A.K. // *Powder Diffr.* 2002. V. 17. № 3. P. 225.
<https://doi.org/10.1154/1.1477198>
32. Сутьянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др. // *Кристаллография*. 2009. Т. 54. № 3. С. 554.
<https://doi.org/10.1134/S1063774509030249>
33. Сутьянова Е.А., Верин И.А., Соболев Б.П. // *Кристаллография*. 2012. Т. 57. № 1. С. 79.
<https://doi.org/10.1134/S1063774512010130>
34. Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С. и др. // *Кристаллография*. 2001. Т. 46. № 2. С. 280.
35. Gleiter H. // *Acta Mater.* 2000. V. 48. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00285-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2)
36. Vogt T. // *Neues Jahrb. Mineral.* 1914. V. 2. № 1. P. 9.
37. Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde G. et al. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. Part VII. Die Gesetze der Chrysallochemie*; Jacob Dybwad, Kristiania: Oslo, 1926. V. 7. P. 1.
38. Александров В.Б., Гарашина Л.С. // *Докл. АН СССР*. 1969. Т. 189. № 2. С. 307.
39. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Steele D. et al. // *Solid State Commun.* 1970. V. 8. № 3. P. 171.
[https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90073-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90073-6)
40. Cheetham A.K., Fender B.E.F., Cooper M.J. // *J. Phys. C*. 1971. V. 4. № 18. P. 3107.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/18/016>

DEFECT CRYSTAL STRUCTURE OF $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) ON X-RAY AND ELECTRON DIFFRACTION DATA.

II. DEFECT STRUCTURE OF THE $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) NANOSTRUCTURED CRYSTALS

E. A. Sulyanova^{a,*}, B. P. Sobolev^a, V. I. Nikolaichik^b, A. S. Avilov^a

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia*

^b*Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS, Moscow Region, Chernogolovka, 142432 Russia*

*e-mail: sulyanova.e@crys.ras.ru

Abstract. The $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ crystals ($R = \text{Ho-Lu, Y}$) were studied by X-ray diffraction analysis at 293 and 85 K. A unified cluster model of nanostructured crystals with a fluorite-type structure based on the polymorphism of KR_3F_{10} ($R = \text{Er, Yb}$) was used to model their defect structure. The $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ matrix component contained Na^+ and R^{3+} in a ratio of 1 : 1. Part of the matrix anions was shifted from 8c to 32f position (sp. gr. $Fm\bar{3}m$). Excess R^{3+} cations formed with Na^+ octa-cubic clusters with nuclei in the form of cuboctahedra $\{\text{F}_{12}\}$ formed by interstitial anions at the 48i position. The $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ cluster component was formed by octa-cubic clusters of type i . The electron diffraction method showed that the clusters had the shape of plates about 5 nm thick with superstructural ordering. Their structural model based on the $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ structure was proposed. For the first time, experimental confirmation of the affiliation of $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ to nanostructured crystals was obtained by electron diffraction. When the temperature decreases from 293 to 85 K, the type of cluster component of the defect $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ structure with $R = \text{Ho-Lu, and Y}$ was not change. At 293 K, the boundary of the type change of the defect structure in the $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ series was located between $R = \text{Dy}$ (with the $Z = 66$ atomic number) and Ho (with $Z = 67$). When the temperature drops from 293 to 85 K, the position of the boundary was not change.