

УДК 548.55

ДЕФЕКТНАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ 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.

I. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ НА ПРИМЕРЕ $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$

© 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 особочистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 23.05.2024 г.

После доработки 10.06.2024 г.

Принята к публикации 11.06.2024 г.

Впервые методом рентгеновской дифракции при 293 и 85 К и дифракции электронов при 293 К изучен кристалл $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Унифицированная кластерная модель дефектной структуры наноструктурированных кристаллов со структурой типа флюорита, основанная на полиморфизме упорядоченных фаз KR_3F_{10} ($R = \text{Er, Yb}$), расширена моделью матричной части на основе структуры соединения KYF_4 . Унифицированная кластерная модель применена для построения дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Установлено, что матричная часть кристалла содержит катионы Na^+ и Dy^{3+} в соотношении 1 : 1. Часть анионов матрицы смещена в позиции $32f$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Избыток Dy^{3+} образует с Na^+ октаэдро-кубические кластеры $[\text{Na}_{14-n}\text{Dy}_n\text{F}_{64+n}]$ с ядрами в виде искаженных и правильных кубооктаэдров $\{\text{F}_{12}\}$. Они составлены межузельными анионами в двух позициях $32f$ и одной $48i$. Кластерная составляющая кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ содержит октаэдро-кубические кластеры f -, f - i - и i -типов. Методом электронной дифракции показано, что $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ является наноструктурированным кристаллом. Его кластерная составляющая имеет форму пластинчатых выделений толщиной ~ 5 нм со сверхструктурным упорядочением и единичные октаэдро-кубические кластеры. Предложена модель их структуры. Понижение температуры до 85 К приводит к увеличению количества межузельных анионов $\text{F}_{(32f)1}$ в матричной составляющей кристалла.

DOI: 10.31857/S0023476124050036, EDN: ZDSYPF

ВВЕДЕНИЕ

В истории использования неорганических многокомпонентных фторидных материалов на основе редкоземельных элементов (РЗЭ) найдется мало соединений, подобных NaYF_4 , которые широко распространены в многочисленных актуальных направлениях биомедицины [1]. NaYF_4 и более сложные по составу твердые растворы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}(\text{Y}_{1-x-y}\text{R}_x\text{R}''_y)_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{PЗЭ}$) на его основе являются одной из лучших биосовместимых кристаллических матриц для антистоксовых люминофоров (ап-конвертеров).

Настоящая работа посвящена изучению структурных и химических характеристик кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Y, Dy-Lu}$) со структурой типа флюорита, представляющих собой продукты

кристаллизации расплавов в конденсированных химических (температура–состав) системах NaF-RF_3 . Для исследований использованы кристаллы в состоянии *as grown* (без термической обработки после выращивания).

Изучение материалов, образующихся в системах NaF-YF_3 , начато в 1963 г. с гидротермального синтеза и идентификации низкотемпературной модификации $\beta\text{-NaYF}_4$ [2]. На основе рентгенограммы порошка $\beta\text{-NaYF}_4$ в [2] сделан вывод о принадлежности этой модификации к структурному типу гагаринита NaCaYF_6 [3, 4]. Этот вывод позднее был подтвержден структурным исследованием $\beta\text{-NaNdF}_4$ [5], изотипного $\beta\text{-NaYF}_4$.

Температура перехода $\beta\text{-NaYF}_4 \rightarrow \alpha\text{-NaYF}_4$ определена как 670°C [2]. Переход частично заторможен.

β - NaYF_4 может быть получен из α - NaYF_4 путем длительного отжига ниже температуры перехода. Сосуществование двух модификаций при комнатной температуре, отмеченное в [6], связано с метастабильностью α - NaYF_4 . В [7] описано длительное сохранение метастабильной смеси модификаций, полученных соосаждением из водного раствора.

Кристаллические матрицы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с флюоритовой структурой более легкоплавки, чем основные флюоритовые матрицы MF_2 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$). Их температуры плавления на $300\text{--}400^\circ\text{C}$ ниже температур плавления CaF_2 и BaF_2 . Твердость $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($330\text{--}420$ кг/мм²) в 2–5.5 раза превышает твердость промышленных оптических фторидных однокомпонентных кристаллов MF_2 . Для получения монокристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ используют все основные методы: Стокбаргера–Бриджмена, Чохральского, Штобера, раствора в расплаве, твердофазного отжига.

Несмотря на многолетние исследования химических взаимодействий в системах NaF-RF_3 ($R = \text{Y}, \text{La-Lu}$) [8–10], остались нерешенными вопросы, касающиеся дефектного (кластерного) строения флюоритовых нестехиометрических фаз $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и его зависимости от качественного (R) и количественного (x) состава и температуры (T).

Методом дифракции рентгеновских лучей и нейтронов (в разное время и на разных приборах) изучены структуры трех кристаллов: $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с $R = \text{Y}$ [11], Ho и Yb [12]. Установлено, что в $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ образуются кластеры структурных дефектов, обогащенные ионами R^{3+} [11, 12]. При понижении температуры кластеры склонны к агрегации с образованием упорядоченных фаз. В упорядоченных кристаллах кластеры становятся структурными единицами с дальним порядком расположения.

Фазы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ относятся к классу наноструктурированных кристаллов [13]. Этот обширный класс включает в себя кристаллы $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) также со структурой типа флюорита. Кластерные участки наноструктурированных кристаллов обогащены РЗЭ и имеют отличную от матричной составляющей локальную структуру.

Образование кластеров дефектов является одной из причин двулучепреломления кубических кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, полученных из расплава методом Бриджмена [14]. Многочисленные исследования методами спектроскопии [15], ЭПР [16], ЯМР [17, 18], измерения диффузного рассеяния нейтронов [19] подтверждают наноструктурированность кристаллов [13]. Во флюоритовой матрице присутствуют обогащенные РЗЭ дефектные области.

Одним из эффективных методов получения информации о строении наноструктурированных кристаллов на нанометровом уровне является

метод дифракции электронов. Он позволяет изучить кластерные агрегации нанометровых размеров, которые не обнаруживаются ни оптическими, ни рентгенодифракционными методами, определить реальную структуру исследуемых кристаллов на нанометровом уровне и установить структурный тип включений во флюоритовой матрице.

Наноструктурированность кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ подтверждена исследованием их структуры методом дифракции электронов [20–23]. В $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$ наблюдали участки упорядоченной фазы в форме дисков. Расположение анионов фтора внутри каждого участка описано как комбинация кубов и двух кубооктаэдров.

Для исследования методом дифракции электронов в настоящей работе выбраны кристаллы с $R = \text{Dy}$ и Yb , поскольку они представляют собой двойные системы NaF-RF_3 с различным характером образования упорядоченных фаз. В системе NaF-DyF_3 [9] упорядоченные фазы не обнаружены. Система NaF-YbF_3 [9] характеризуется наибольшим количеством упорядоченных фаз среди всех систем NaF-RF_3 . В ней обнаружены как минимум три упорядоченные фазы со сверхструктурой на основе флюорита.

Несмотря на многочисленные достоинства материалов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$, их структура и основные свойства недостаточно изучены. Сложившиеся по данным [1] представления о структуре и химических свойствах фаз в системах NaF-RF_3 ($R = \text{La-Lu}, \text{Y}$) нуждаются в уточнении. От этого зависят задачи оптимизации этих кристаллических сред как эффективных ап-конвертеров.

Целью исследования было изучение методом рентгеновской дифракции эволюции дефектной (кластерной) структуры нестехиометрических флюоритовых фаз $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с конгруэнтным плавлением ($R = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$) при 293 и 85 К и методом дифракции электронов возможной природы химической неоднородности на нанометровом уровне термически необработанных (*as grown*) кристаллов с $R = \text{Dy}$ и Yb .

Работа состоит из двух частей. В первой части методами рентгеновской и электронной дифракции изучена структура $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ и на примере этого кристалла изложена методика построения кластерной модели $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($M = \text{Na}, \text{K}$). Во второй части, планируемой к отдельной публикации, будут представлены структурные данные $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ с $R = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$, результаты изучения кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{Yb}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ методом дифракции электронов и модель изменения кластерной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ по ряду R .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рост кристаллов. Внешний вид изученного в первой части работы кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, а также кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.4}\text{R}_{0.6}\text{F}_{2.2}$ ($R = \text{Ho-Lu}, \text{Y}$),

изученных во второй части работы, представлен на рис. 1. Кристаллы с $R = \text{Dy}–\text{Yb}$, Y получены методом Бриджмена [14]. Кристалл с $R = \text{Lu}$ выращен в аналогичных условиях по международной программе поиска сцинтилляторов для Большого адронного коллайдера [24]. Содержание примеси кислорода 0.003 мас. % в исследуемых кристаллах определено методом вакуум-плавления [25, 26].

Изучение структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ методом рентгеновской дифракции. Образцы для исследований отобраны из конусных частей кристаллических буль. Кристалл $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ изучен методом рентгеновской дифракции при 293 и 85 K 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 с помощью программы CrysAlisPro версии 171.42.72 (Agilent Technologies). Параметры дифракционных экспериментов приведены в табл. 1.

Образцы для исследований методом дифракции электронов размалывали в агатовой ступке и затем готовили суспензию в гексане C_6H_{14} с помощью ультразвукового диспергирования. Суспензия, содержащая частицы размером 1–5 мкм, осаждалась 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.

Уточнение структуры проведено в рамках пр. гр. $Fm\bar{3}m$ с использованием программы Jana2020 [27]. В экспериментальный массив интенсивностей введены поправки на поглощение для сферического образца, поляризацию, фактор Лоренца и изотропную экстинкцию в приближении Беккера–Коппенса [28] (I тип, угловое распределение Лоренца блоков мозаики). При уточнении ангармонических компонент тензора тепловых колебаний атомов использовано разложение температурного множителя в ряд Грама–Шарлье [29]. Уточнение структурных параметров МНК проведено по усредненному массиву данных по модулям $|F|$ с использованием атомных кривых рассеяния и поправок на аномальное рассеяние [29].

Разностные карты Фурье электронной плотности кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.65}\text{Dy}_{0.35}\text{F}_{2.30}$ при 293 и 85 K показаны на рис. 2а, 2б соответственно. Сплошными и пунктирными линиями обозначены положительная и отрицательная электронная плотность. Координаты указаны в долях элементарной ячейки. Разности получены вычитанием вкладов катионов Na^+ и Dy^{3+} ($\text{Na}_{(4a)}$ и $\text{Dy}_{(4a)}$) в позиции 4а и матричных анионов $\text{F}_{(8c)}$, для которых уточнена заселенность занимаемой ими позиции 8с. Параметры атомных смещений уточнены в изотропном приближении. Изолинии показаны с шагом $0.2 \text{ \AA}^{-3}$. Карты, рассчитанные по экспериментальным данным, полученным при 293 K (рис. 2а), качественно не отличаются от карт при 85 K (рис. 2б). Максимумы электронной плотности, соответствующие межузельным анионам, обозначены на рис. 2а $\text{F}_{(48i)}$, $\text{F}_{(32j)1}$ и $\text{F}_{(32j)3}$. Нижний индекс указывает занимаемую анионом позицию (в скобках) и ее порядковый номер согласно удаленности от матричного аниона (если таких позиций несколько).

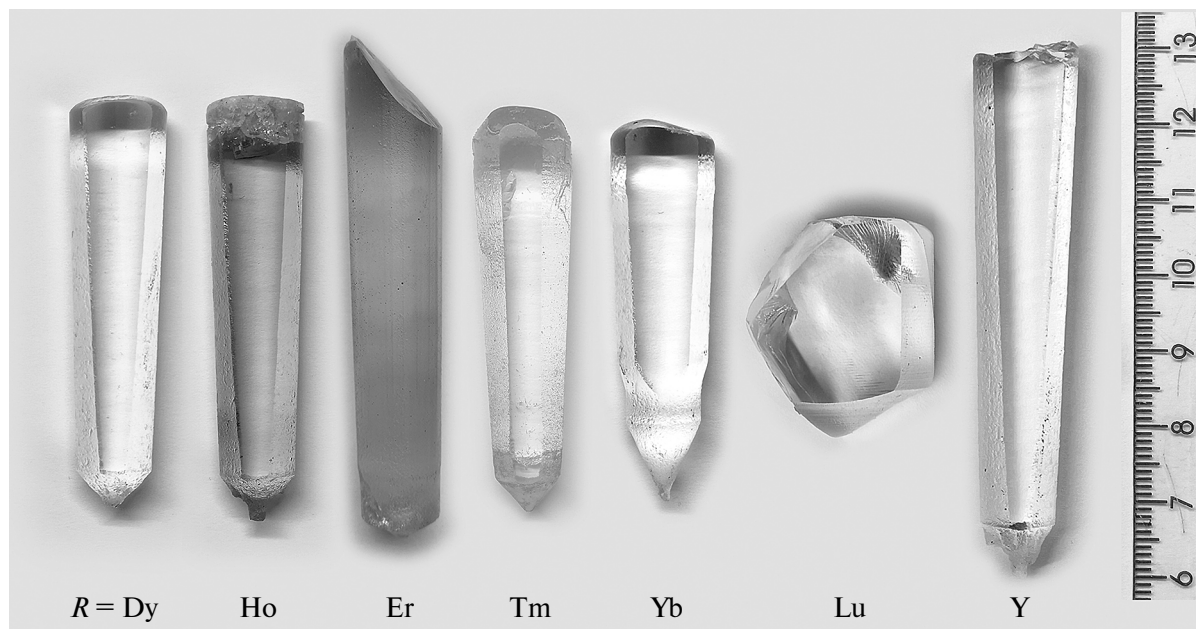


Рис. 1. Кристаллы $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy}–\text{Lu}$, Y).

Таблица 1. Экспериментальные данные, кристаллографические характеристики и результаты уточнения структуры α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} при 293 и 85 К

$T, ^\circ\text{C}$	293	85
Сингония, пр. гр., Z	Кубическая, $Fm\bar{3}m$, 4	
$a, \text{\AA}$	5.5549(1)	5.5377(1)
$V, \text{\AA}^3$	171.41(1)	169.820(9)
$D_x, \text{г}\times\text{см}^{-3}$	6.1130	6.1551
$\mu, \text{мм}^{-1}$	15.229	15.28
$T_{\min}, T_{\max}$	0.1273, 0.2228	0.1246, 0.2212
Форма образца, цвет	Сферическая, желтый	
Диаметр образца, мм	0.20	
Длина волны; $\lambda, \text{\AA}$	$\text{AgK}\alpha$; 0.560873	
$\theta_{\min}-\theta_{\max}$, град	5.01–72.14	5.03–72.84
Число измеренных отражений/независимых, R_{int}	4827/219, 0.0432	4827/219, 0.0546
Метод уточнения	МНК по F	
Весовая схема	$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.000064F^2)$	
Число уточняемых параметров/ограничений	20/1	20/1
R/wR , %	1.02/1.34	1.27/1.55
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{э}\cdot\text{\AA}^{-3}$	–0.41/0.36	–0.48/0.59
Критерий достоверности	1.07	1.29

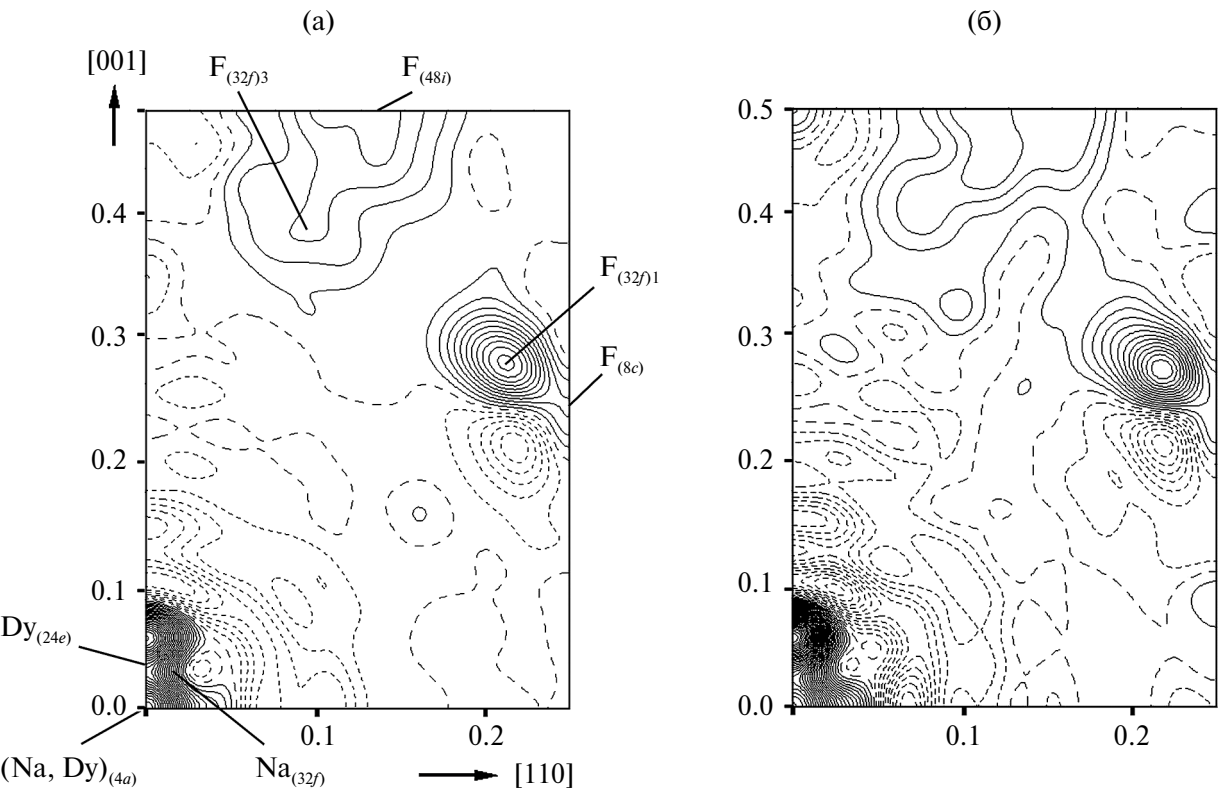


Рис. 2. Разностные карты Фурье электронной плотности α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} в плоскости (110) при 293 (а) и 85 К (б). Шаг изолиний 0.2 $\text{\AA}^{-3}$.

Характер распределения электронной плотности вблизи $F_{(8c)}$ свидетельствует о динамических смещениях анионов матрицы. Учет ангармонизма тепловых колебаний анионов $F_{(8c)}$ до третьего порядка разложения привел к частичному устранению максимумов и полному устранению минимумов электронной плотности. Остаточная электронная плотность принадлежит смещенным (релаксировавшим) анионам матрицы, обозначенным $F_{(32f)1}$. Координаты, заселенности позиций и эквивалентные параметры атомных смещений $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ при 293 и 85 К представлены в табл. 2.

Изучение кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ методом дифракции электронов. На рис. 3 показаны картины дифракции электронов от образца $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ вдоль осей различных зон. Их главной особенностью является присутствие на проекциях вдоль осей зон [100] и [110] сверхструктурных отражений, дополнительных к отражениям флюоритовой ячейки. Они имеют слабую интенсивность и размыты, вытянуты вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ обратной решетки. Наличие дополнительных отражений указывает на то, что в структуре образца $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ наряду с матричной флюоритовой фазой присутствуют области с упорядоченной фазой. Они имеют форму пластинок толщиной ~ 5 нм — девять элементарных ячеек флюорита с параметром ~ 5.55 Å состава $\text{Na}_{0.375}\text{Dy}_{0.625}\text{F}_{3.25}$ [30]. Исходя из направлений вытянутости сверхструктурных отражений можно заключить, что

пластинки упорядоченной фазы сопрягаются с флюоритовой матрицей по плоскостям {100}.

На картинах дифракции электронов в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ также присутствуют линии диффузного рассеяния, отмеченные на рис. 3 наклонными стрелками. Их присутствие означает, что во флюоритовой матрице $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ наряду с пластинчатыми выделениями фазы со сверхструктурным упорядочением присутствуют выделения с размерами ~ 5.55 Å, что соответствует одной элементарной ячейке флюорита состава $\text{Na}_{0.375}\text{Dy}_{0.625}\text{F}_{3.25}$ [30].

Диффузное рассеяние на дифракционных картинах в виде различных локализованных линий в разных дифракционных зонах (а не изотропный вариант) указывает на то, что выделения нанометровых размеров имеют определенную форму. Пересечение поверхности диффузного рассеяния сферой Эвальда формирует линии диффузного рассеяния на дифракционных картинах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наноструктурированность кристаллов подразумевает группировку примеси в матрице и разделение дефектной структуры на кластерную и матричную составляющие.

Дефектная структура кристаллов $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) изучена достаточно хорошо. Известно, что уже при концентрациях порядка $x = 0.001$ вся примесь РЗЭ сосредоточена в

Таблица 2. Координаты атомов, заселенности позиций (q) и эквивалентные параметры атомных смещений (U_{eq}) в структуре $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ при 293 и 85 К

T, K	Атом	Позиция	q	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{eq}}, \text{\AA}^2$
293	$\text{Na}_{(4a)}$	$4a$	0.224(2)	0	0	0	0.0126(6)
	$\text{Dy}_{(4a)}$		0.357(1)				
	$\text{Na}_{(32f)}$	$32f$	0.016(2)	0.038(3)	0.038(3)	0.038(3)	0.009(2)
	$\text{Dy}_{(24e)}$	$24e$	0.049(1)	0.031(2)	0	0	0.0139(4)
	$\text{F}_{(8c)}$	$8c$	0.623(2)	0.25	0.25	0.25	0.0293(8)
	$\text{F}_{(32f)1}$	$32f$	0.037(2)	0.292(3)	0.292(3)	0.292(3)	0.016(3)
	$\text{F}_{(48i)}$	$48i$	0.042(2)	0.143(5)	0.143(5)	0.5	0.042(10)
	$\text{F}_{(32f)3}$	$32f$	0.031(2)	0.411(5)	0.411(5)	0.411(5)	0.034(10)
85	$\text{Na}_{(4a)}$	$4a$	0.253(2)	0	0	0	0.0098(3)
	$\text{Dy}_{(4a)}$		0.395(2)				
	$\text{Na}_{(32f)}$	$32f$	0.012(1)	0.041(4)	0.041(4)	0.041(4)	0.003(1)
	$\text{Dy}_{(24e)}$	$24e$	0.043(1)	0.034(2)	0	0	0.0115(6)
	$\text{F}_{(8c)}$	$8c$	0.566(3)	0.25	0.25	0.25	0.021(1)
	$\text{F}_{(32f)1}$	$32f$	0.058(3)	0.286(4)	0.286(4)	0.286(4)	0.018(3)
	$\text{F}_{(48i)}$	$48i$	0.040(2)	0.141(4)	0.141(4)	0.5	0.031(6)
	$\text{F}_{(32f)3}$	$32f$	0.028(2)	0.426(6)	0.426(6)	0.426(6)	0.028(9)

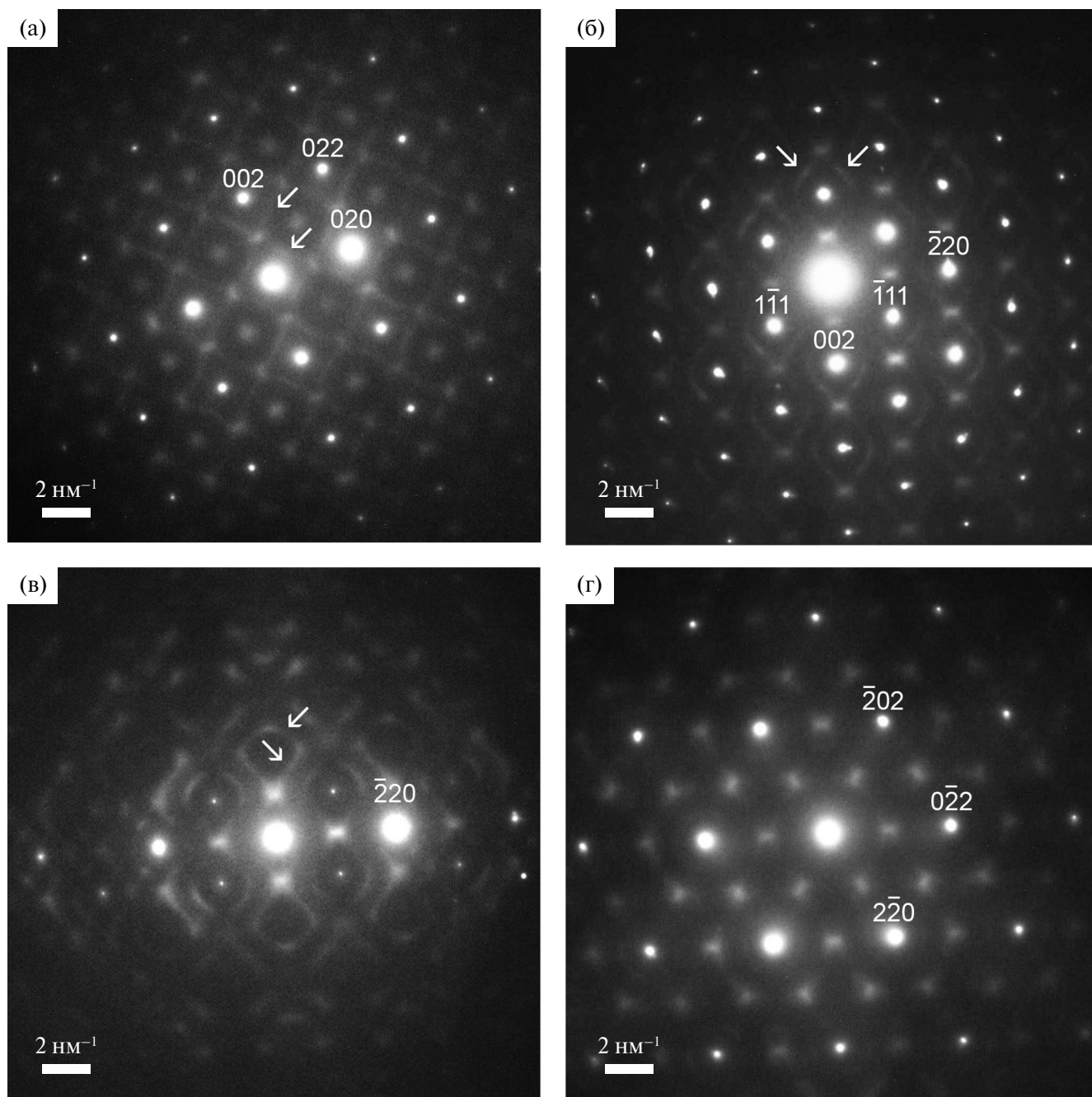


Рис. 3. Картины электронной дифракции образца $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, проекции вдоль осей зон: а – [100], б – [110], в – отклоненной [110], г – [111]. Наклонными стрелками указаны линии диффузного рассеяния.

кластерах дефектов (кластерная составляющая структуры) [16]. Матричная составляющая кристаллов имеет структуру типа CaF_2 и дефектов не содержит.

Дефектная структура кристаллов $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ в отличие от $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ изучена неполно. Структурных данных для $\alpha\text{-K}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ нет. Присутствие в системах KF-RF_3 упорядоченных фаз с производной от флюорита структурой [31–33] позволяет

использовать их для моделирования дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$.

Одно из отличий кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ от кристаллов $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ заключается в их матричной составляющей. При флюоритовой стехиометрии $(M^+, R^{3+})\text{F}_2$ флюоритовая катионная подрешетка содержит дефекты сортности катионов. Различие их размеров в рядах M^+ (Na, K) и R^{3+} (Y, La–Lu) может вызвать смещение межузельных анионов из позиций флюоритовой структуры для

выравнивания межатомных расстояний между разнородными катионами.

В настоящей работе унифицированная кластерная модель [34] строения наноструктурированных кристаллов со структурой типа флюорита дополнена их матричной составляющей и применена к первому представителю изучаемого ряда $\alpha\text{-Na}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ ($R = \text{Dy-Lu, Y}$) – кристаллу $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Этот кристалл выбран для методической части моделирования, поскольку в нем межузельные анионы занимают максимальное число кристаллографических позиций среди кристаллов, исследуемых в настоящем цикле работ.

Модель кластерной составляющей дефектной структуры кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

Структуры $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ содержат дефектные области, называемые кластерами. Их конфигурации описывает унифицированная модель [34]. Кластеры имеют форму куба, в центрах граней и в вершинах которого расположены катионы с разными координационными числами. Их координационные полиэдры показаны на рис. 4. Кластер назван октаэдро-кубическим согласно конфигурации, образуемым входящими в его состав катионами. Октаэдрическую часть формируют катионы в центрах граней куба, кубическую часть – катионы, расположенные в его вершинах.

Кластер компенсирует избыточный положительный заряд, вносимый в структуру катионами R^{3+} . Межузельные анионы, компенсирующие избыточный заряд, образуют группировки. Эти анионы обозначены на рис. 4 темными и светлыми шарами. Ядром кластера является кубооктаэдрическая анионная группировка $\{\text{F}_{12}\}$, образованная межузельными анионами $\text{F}_{(48i)}$ и $\text{F}_{(32f)}$. Анионы $\text{F}_{(48i)}$ формируют правильные кубооктаэдры $\{\text{F}_{(48i)}\}_{12}$, на

основе которых построены октаэдро-кубические кластеры i -типа (рис. 4а). Анионы $\text{F}_{(32f)}$ образуют искаженные кубооктаэдры $\{\text{F}_{(32f)}\}_{12}$, составляющие основу кластера f -типа (рис. 4б). Внутри искаженного кубооктаэдра могут располагаться до четырех смещенных из позиций $8c$ матричных (релаксировавших) анионов $\text{F}_{(32f)1}$ (рис. 4б). Внутри правильного кубооктаэдра в упорядоченных фазах $M_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ ($M = \text{Sr, Ba}$; $R = \text{Y, Yb, Lu}$) [35, 36] с производной от флюорита структурой располагаются два аниона. Анионы $\text{F}_{(32f)1}$ могут находиться также на периферии кластеров.

Переходное между f и i состояние характеризуется октаэдро-кубическим кластером гибридного f – i -типа (рис. 5) [37]. Он присутствует в качестве структурной единицы в низкотемпературной (упорядоченной) фазе $\beta\text{-KR}_3\text{F}_{10}$ [38, 39] и содержит все типы межузельных анионов, встречающиеся в наноструктурированных кристаллах со структурой типа флюорита.

Тип структуры кластерных областей в таких кристаллах отличен от типа флюорита. Дальний порядок в расположении кластеров в наноструктурированных кристаллах отсутствует, поэтому такие кристаллы сохраняют кубическую симметрию. Распределение катионов по позициям в октаэдро-кубическом кластере происходит 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 структуре $\beta\text{-KR}_3\text{F}_{10}$ в центрах граней элементарной ячейки расположены катионы R^{3+} .

При достижении некоторого критического значения соотношения размеров гетеровалентных катионов $M^{2+}(\text{Na}^+)$ и R^{3+} в кристалле происходит смена типа кластера. Это значение определено для каждого ряда $M_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ по рентгеновским дифракционным данным. Катионы в кристаллах с критическим соотношением размеров занимают в октаэдро-кубическом кластере любые позиции. Особенностью флюоритовых наноструктурированных кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ является большая концентрация примеси R , часть которой входит и в матричную составляющую кристалла. Ее модель разработана в настоящей работе впервые.

Использование кристаллической структуры MR_4F_4 для моделирования матричной и кластерной составляющих структуры $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$

Матричная составляющая кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ имеет состав MR_4F_4 . Используем структуру соединений MR_4F_4 для моделирования дефектной структуры $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$.

NaRF_4 имеет структуру типа флюорита [40] и состоит из статистически расположенных в позиции

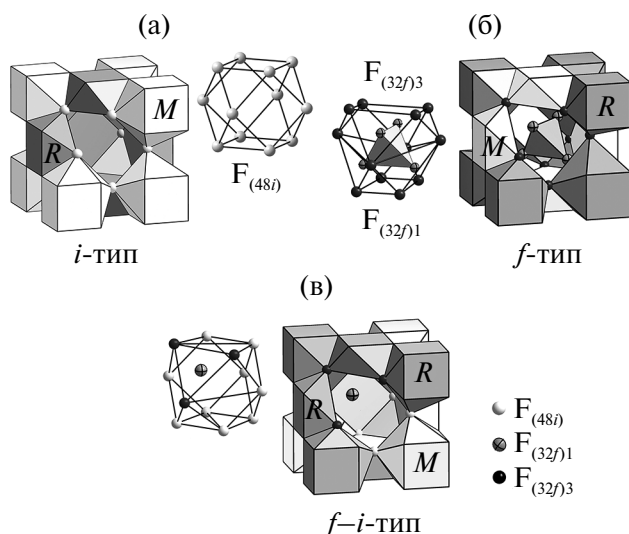


Рис. 4. Октаэдро-кубический кластер в структуре флюоритовых наноструктурированных кристаллов: а – i -типа, б – f -типа, в – f – i -типа.

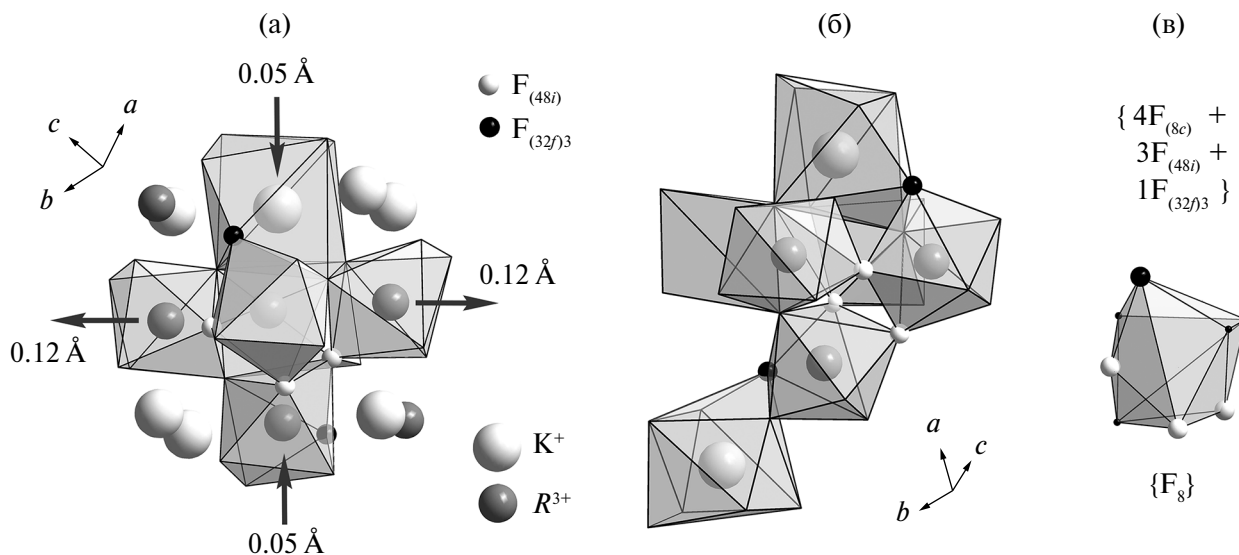


Рис. 5. Матричный кластер в структуре KRF_4 ($R = Y, Ho, Er, Tm, Yb$) (а) и его октаэдрическая часть (б). Ядро $\{F_8\}$ кластера, состоящее из четырех анионов $F_{(8c)}$, трех анионов $F_{(48i)}$ и одного аниона $F_{(32j)3}$ (в).

4а пр. гр. $Fm\bar{3}m$ катионов Na^+ и R^{3+} в соотношении 1 : 1. Анионный мотив матрицы согласно [40] дефектов не содержит. Смещений катионов из позиции 4а нет. Полиморфизм $NaRF_4$ [40] не обнаружен.

Соединение KRF_4 ($R = Y, Ho, Er, Tm, Yb$) является одним из компонентов квазибинарных систем KRF_4-RF_3 . Оно кристаллизуется в тригональной сингонии [32]. Его структура является производной от структуры флюорита. В ней можно выделить октаэдро-кубический кластер (рис. 5а, 5б) с анионным ядром $\{F_8\}$ (рис. 5в). Ядро состоит из четырех анионов $F_{(8c)}$, трех анионов $F_{(48i)}$ и одного аниона $F_{(32j)3}$. Назовем такой кластер матричным, поскольку соединения типа MRF_4 представляют матричную составляющую $\alpha-M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$.

Особенностью матричного октаэдро-кубического кластера в KRF_4 (рис. 5а, 5б) является смешанный катионный состав. Его октаэдрическая часть содержит четыре катиона R^{3+} и два катиона K^+ , а кубическая часть — два катиона R^{3+} и шесть катионов K^+ . В октаэдрической части матричного кластера анионы $F_{(48i)}$ соединяют координационные полиэдры одинаковых катионов R^{3+} , анионы $F_{(32j)3}$ — координационные полиэдры разноразных катионов R^{3+} и K^+ (рис. 5б).

Смещения катионов октаэдрической части кластера в KRF_4 , показанные на рис. 5а, 5б стрелками, рассчитаны относительно граней куба, образованного восемью катионами кубической части кластера (двумя R^{3+} и шестью K^+). Выбор катионов кубической части кластера в качестве базовых для расчета смещений обусловлен их незначительными смещениями (менее 0.02 Å) относительно центра кластера. Катионы октаэдрической части кластера смещены вдоль оси 4 относительно центра кластера: два катиона R^{3+} на ~0.12 Å в направлении от

центра кластера и две пары катионов K^+ и R^{3+} на ~0.1 и 0.05 Å к центру кластера (рис. 5а).

Анализ структурных данных для соединений MRF_4 применительно к моделированию дефектной структуры $\alpha-M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ проведен впервые. Из него следует, что: в ее матричной составляющей возможно присутствие межузельных анионов ($F_{(48i)}$ и $F_{(32j)3}$); ядро кластера, октаэдрическая часть которого состоит только из катионов R^{3+} , образовано анионами $F_{(48i)}$; присутствие в ядре анионов $F_{(32j)3}$ является следствием разноразного состава (M^{2+} , R^{3+}) октаэдрической части кластера; расположенные в противоположных вершинах октаэдрической части катионы R^{3+} смещаются вдоль оси 4 в направлении от центра кластера.

Результаты проведенного анализа могут быть применены к разработке модели дефектной структуры как матричной, так и кластерной составляющих наноструктурированных кристаллов со структурой флюорита.

Зависимость дефектной кристаллической структуры от температуры и концентрации RF_3

Модель температурной зависимости дефектной структуры флюоритовых наноструктурированных кристаллов основана на полиморфизме соединений KR_3F_{10} [37]. Структура низкотемпературной модификации $\beta-KYb_3F_{10}$ (рис. 6а) построена только из кластеров $f-i$ -типа [38]. Структура $\beta-KEr_3F_{10}$, устойчивого при более высокой температуре, чем $\beta-KYb_3F_{10}$ (рис. 6б), состоит из чередующихся слоев кластеров i - и $f-i$ -типа [39]. Структура высокотемпературной модификации $\alpha-KY_3F_{10}$ (рис. 6в) построена только из кластеров i -типа [33]. На рис. 6 показаны только октаэдрические части октаэдро-кубического кластера. Полиэдры кластеров

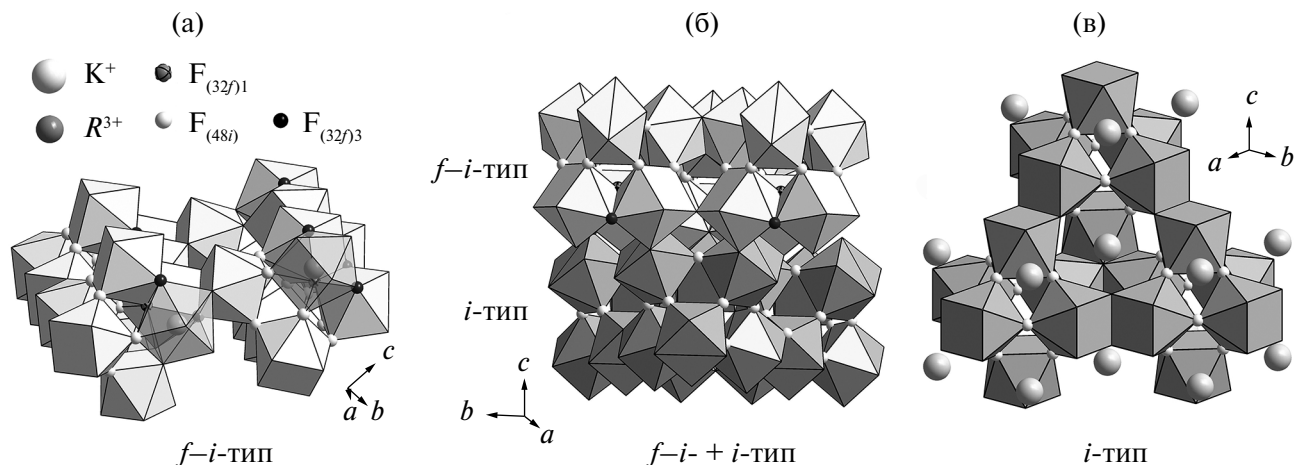


Рис. 6. Структура: а – $\beta\text{-KYb}_3\text{F}_{10}$, построенная из кластеров $f-i$ -типа; б – $\beta\text{-KEr}_3\text{F}_{10}$ из чередующихся слоев октаэдро-кубических кластеров i - и $f-i$ -типов; в – $\alpha\text{-KY}_3\text{F}_{10}$ из кластеров i -типа.

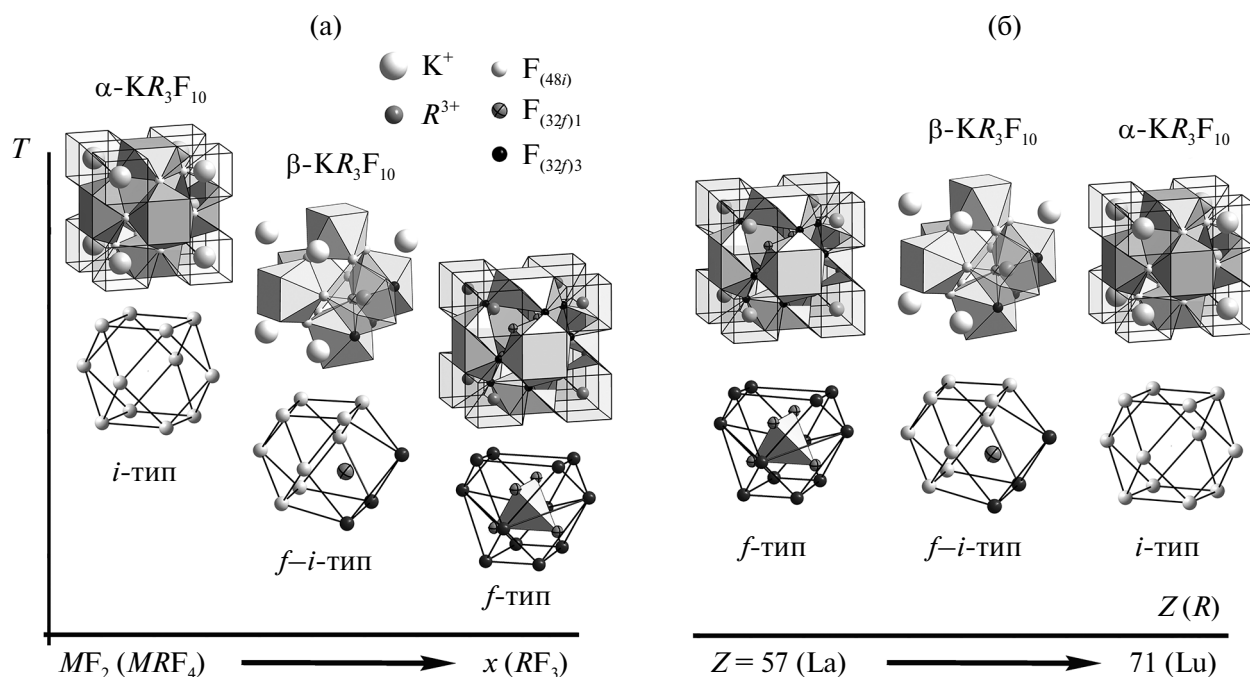


Рис. 7. Зависимость конфигурации октаэдро-кубического кластера в наноструктурированном кристалле со структурой типа флюорита от: а – концентрации RF_3 , б – атомного номера Z РЗЭ.

i -типа темные, полиэдры кластеров $f-i$ -типа – светлые. Шарами обозначены анионы, занимающие в структуре межузельные позиции: светлые шары – анионы $\text{F}_{(48i)}$, темные – $\text{F}_{(32f)1}$, штрихованные – $\text{F}_{(32f)3}$.

Согласно модели дефектной структуры [37] зависимость от температуры конфигурации анионного ядра октаэдро-кубического кластера во флюоритовых наноструктурированных кристаллах (рис. 7а) отражает температурные изменения соединения KR_3F_{10} при полиморфных превращениях. Концентрационные изменения конфигурации ядра кластера (рис. 7б) основаны на многочисленных

структурных данных. Кластеры i -типа образуются при высоких температурах и низкой концентрации RF_3 . При понижении температуры и повышении концентрации RF_3 формируются гибридные кластеры $f-i$ -типа. Модель предполагает, что при дальнейшем понижении температуры и повышении концентрации R образуются кластеры f -типа.

Октаэдро-кубический кластер универсален. Он описывает дефектную, производную от флюорита структуру $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ и $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ в широком диапазоне M , R и x в пределах существования фазы [34]. Применим модель строения флюоритовых наноструктурированных кристаллов [34, 37],

дополненную в настоящей работе моделью матричной составляющей, для описания дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ и ее зависимости от температуры.

**Дефектная кристаллическая
структура $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$
по данным рентгеновской дифракции**

Анализ структуры анионной подрешетки $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. В кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ обнаружены все типы дефектов анионной решетки, встречающиеся в наноструктурированных кристаллах со структурой флюорита. Они представляют анионные вакансии в позициях 8с и межузельные анионы в двух позициях 32f ($\text{F}_{(32f)1}$ и $\text{F}_{(32f)3}$) и одной 48i ($\text{F}_{(48i)}$) пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Согласно данным рентгеновской дифракции кристалл $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ может содержать октаэдро-кубические кластеры всех типов (f -, $f-i$ - и i -) (рис. 4). Возможны пять вариантов строения кластерной

составляющей его дефектной структуры: $f + f-i$, $f-i + i$, $f + i$, $f + f-i + i$, $f-i$.

На основе структурных данных о соединении KR_3F_{10} можно предположить, что в $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ наиболее вероятно образование октаэдро-кубического кластера гибридного $f-i$ -типа с количеством анионов $\text{F}_{(48i)}$ и $\text{F}_{(32f)3}$, кратным трем (три, шесть или девять односортовых анионов в ядре кластера). Поэтому отношение количества анионов $\text{F}_{(48i)}$ к количеству $\text{F}_{(32f)3}$ должно составлять $9 : 3$ ($f + f-i$), $6 : 6$ ($f + f-i + i$) или $3 : 9$ ($f-i + i$).

Полагаем, что пятый вариант конфигурации кластера в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ (только гибридный $f-i$ -тип) не реализуется, поскольку отношение количества анионов $\text{F}_{(48i)}$ к количеству $\text{F}_{(32f)3}$ в данном кристалле составляет $2 : 1$ (на восемь анионов $\text{F}_{(48i)}$ приходится четыре аниона $\text{F}_{(32f)3}$).

В табл. 3 представлены количественный состав ядер октаэдро-кубического кластера и число

Таблица 3. Количество анионов в ядрах октаэдро-кубических кластеров (в атомах на одну элементарную ячейку) и количество дефектов в матричной составляющей кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ в четырех моделях его дефектной структуры при 293 и 85 К

Модель	Т, К	293				85			
		1	2	3	4	1	2	3	4
		$f + f-i$	$f-i + i$	$f + i$	$f + f-i + i$	$f + f-i$	$f-i + i$	$f + i$	$f + f-i + i$
Кластеры + матрица	$\text{F}_{(48i)}$	2.016				1.920			
	$\text{F}_{(32f)3}$	0.992				0.896			
	$\text{F}_{(32f)1}$	1.216				1.856			
	V	3.024				3.472			
	$(\text{F}_{(48i)} + \text{F}_{(32f)3})/V$	0.994				0.811			
Кластеры	$\text{F}_{(48i)}:\text{F}_{(32f)3}$	9:3	3:9		6:6	9:3	3:9		6:6
	$^{\text{к}}\text{Dy}_{(4a)}$	0.532				0.568			
	$^{\text{к}}\text{Na}_{(32f)}$	0.512				0.384			
	$^{\text{к}}\text{Dy}_{(24e)}$	1.176				1.032			
Матрица	$^{\text{м}}\text{Na}_{(4a)}$	0.896				1.012			
	$^{\text{м}}\text{Dy}_{(4a)}$	0.896				1.012			
	$^{\text{м}}\text{F}_{(32f)1}$	0.885				1.557			
	$^{\text{м}}V$	1.019				1.595			
i	$^i\text{F}_{(48i)}$		1.685	2.016	1.264		1.621	1.920	1.216
	iV		1.124	1.344	0.843		1.081	1.280	0.811
$f-i$	$^f\text{F}_{(48i)}$	2.016	0.331		0.752	1.920	0.299		0.704
	$^f\text{F}_{(32f)3}$	0.672	0.992		0.752	0.640	0.896		0.704
	$^f\text{F}_{(32f)1}$	0.224	0.331		0.251	0.213	0.299		0.235
	fV	1.792	0.882		1.003	1.707	0.796		0.939
f	$^f\text{F}_{(32f)3}$	0.320		0.992	0.240	0.256		0.896	0.192
	$^f\text{F}_{(32f)1}$	0.107		0.331	0.080	0.085		0.299	0.064
	fV	0.213		0.661	0.160	0.171		0.597	0.128

дефектов в матричной составляющей кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ для четырех вариантов кластерной структуры ($f + f-i, f-i + i, f + i$ и $f + f-i + i$) и для двух температур (293 и 85 K). Расчеты проведены по формулам:

$$\begin{aligned} V &= 8 - F_{(8c)}, \\ {}^iV &= {}^iF_{(48i)}/1.5, \\ {}^fV &= ({}^fF_{(48i)} + {}^fF_{(32f)3})/1.5, \\ {}^fV &= {}^fF_{(32f)3}/1.5, \\ {}^fF_{(32f)1} &= {}^fF_{(32f)3}/3, \\ {}^fF_{(32f)1} &= {}^fF_{(32f)3}/3, \end{aligned}$$

где V — количество вакансий в анионной решетке в позициях $8c$. Обозначения анионов в формулах соответствуют параметрам заселенности занимаемых ими позиций. Индексы обозначают тип кластера. При расчете принято, что все анионы $F_{(48i)}$ и $F_{(32f)3}$ расположены в кластерной составляющей кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$.

Представленные в табл. 3 результаты расчета количества анионов для первых двух вариантов $f + f-i$ и $f-i + i$ получены исходя из того, что в гибридных кластерах $f-i$ -типа располагаются все анионы $F_{(48i)}$ ($F_{(48i)} : F_{(32f)3} = 9 : 3$) или все анионы $F_{(32f)3}$ ($F_{(48i)} : F_{(32f)3} = 3 : 9$) соответственно. Оставшиеся анионы $F_{(48i)}$ или $F_{(32f)3}$ входят в состав кластеров i - и f -типов соответственно. Один из вариантов расчета четвертой модели ($f + f-i + i$) представлен для равного количества анионов $F_{(48i)}$ и $F_{(32f)3}$ в гибридных кластерах $f-i$ -типа ($F_{(48i)} : F_{(32f)3} = 6 : 6$). Результаты расчетов показали, что матричная составляющая исследуемого кристалла содержит релаксировавшие анионы $F_{(32f)1}$. Их количество соответствует количеству вакансий в основной позиции фтора $8c$.

Анализ структуры катионной подрешетки $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Оценить качественно кластерный состав исследуемого кристалла можно также на основе анализа деформационных изменений его катионной подрешетки. Несовпадение катионных мотивов кластерной и матричной составляющих флюоритовых наноструктурированных кристаллов обнаруживается на разностных картах Фурье в виде остаточной электронной плотности вблизи позиции катиона $4a$. Характер ее распределения (рис. 2) свидетельствует о частичном расщеплении позиции катиона $4a$ на позиции $24e$ и $32f$.

Для определения типа смещенных катионов в кластере используют структурные данные для упорядоченных фаз с производной от флюорита структурой, в которых октаэдро-кубические кластеры являются элементарными единицами.

Упорядоченные фазы в системах NaF-RF_3 . В системе NaF-DyF_3 [9] упорядоченные фазы не обнаружены. В системе NaF-YbF_3 [9] выявлены два типа упорядоченных фаз со сверхструктурой на основе

типа флюорита. Первая фаза — NaYb_2F_7 [41] с моноклинной псевдоромбической симметрией с параметрами решетки $a = a_{\text{ф}}\sqrt{6}$, $b = a_{\text{ф}}\sqrt{2}$, $c = 3a_{\text{ф}}\sqrt{3}$ Å, $\beta \approx 90^\circ$ со структурой, производной от флюорита ($a_{\text{ф}}$ — параметр базовой решетки флюорита). Вторая фаза — $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$ ромбической симметрии с параметрами решетки $a = 7.744$, $b = 38.58$, $c = 5.508$ Å, $\beta \approx 90^\circ$ [42, 43]. В [42] исследовали частично гидролизированные фториды. Фаза $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$ также обнаружена в системах с $R = \text{Tm, Lu}$.

В системе NaF-LuF_3 найдена фаза $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$, близкая по составу к фазе $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$. Она также имеет ромбическую симметрию с параметрами решетки $a = 38.628(12)$, $b = 7.743(5)$, $c = 5.513(4)$ Å. Ее структура осложнена двойникованием осью шестого порядка и модуляцией, зарегистрировано диффузное рассеяние [44, 45].

В системе NaF-YF_3 установлена еще одна упорядоченная фаза — $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ с кубической симметрией, $a = 5.675$ Å (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) [46]. Соединение $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ впервые синтезировано в [47] и ошибочно отнесено к “кубическому YF_3 ”. Позднее эта фаза охарактеризована как $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ в [46].

Структурные данные для $\text{Na}_7\text{Yb}_{13}\text{F}_{46}$ и NaYb_2F_7 отсутствуют. По рентгенограммам порошка предложены теоретические модели их структур на основе кластера i -типа. Структура $\text{NaY}_3\text{F}_{10}$ не является производной от флюорита. Структурные данные $\text{Na}_5\text{Lu}_9\text{F}_{32}$ [45] не позволяют сделать вывод в пользу строения данной фазы на основе октаэдро-кубического кластера, поскольку уточнение в настоящей работе проведено только для матричных анионов фтора с высокой заселенностью их позиций.

Упорядоченные фазы α - и β - KR_3F_{10} в системах KF-RF_3 . Для построения модели дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ используем структурные данные для упорядоченных фаз KR_3F_{10} , образующихся в системах $\text{KRF}_4\text{-RF}_3$, в которых октаэдро-кубические кластеры являются элементарными структурными единицами.

Структура $\alpha\text{-KY}_3\text{F}_{10}$ [33] (рис. 5в) выбрана [48] в качестве основы для моделирования кластерного строения [37], поскольку она реализуется при плотнейшей из возможных упаковок кластеров. На ее основе можно создать модель $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ с x до 0.5, что соответствует стехиометрии RF_3 . В кластерах $f-i$ - и i -типов фаз α - и β - KR_3F_{10} катионы R^{3+} в центрах граней элементарной ячейки смещены относительно катионов, расположенных в вершинах куба, вдоль оси 4 от центра кластера в позицию $24e$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (рис. 7). В кластерах обоих типов фаз $\beta\text{-KR}_3\text{F}_{10}$ вследствие симметричных искажений два из семи катионов K^+ в вершинах куба элементарной ячейки также смещены в позицию $32f$ пр. гр. $Fm\bar{3}m$ к центру кластера.

Упорядоченных фаз со структурой на основе кластера f -типа не обнаружено. Информация о

смещениях катионов в кластере этого типа отсутствует. В настоящей работе принимаем, что все катионы в кластере f -типа расположены в позиции $4a$.

В табл. 3 представлен расчет катионного состава октаэдро-кубического кластера в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Расчет проведен по формулам:

$$q(\text{Dy}_{(4a)}) = q(\text{Na}_{(4a)}),$$

$$q(\text{Dy}_{(4a)}) = q(\text{Dy}_{(4a)}) - q(\text{Dy}_{(4a)}).$$

Количество катионов Dy^{3+} в позиции $4a$ ($\text{Dy}_{(4a)}$) превышает количество катионов Na^+ в этой позиции ($\text{Na}_{(4a)}$). Разность между количеством катионов $\text{Dy}_{(4a)}$ и $\text{Na}_{(4a)}$ представляет количество катионов Dy^{3+} , расположенных в кластерной составляющей кристалла ($\text{Dy}_{(4a)}$). Размещение катионов Dy^{3+} в позициях $4a$ реализуется в кластерах f - и гибридного f - i -типов. Часть катионов в позиции $4a$ входит в кластерную составляющую кристалла. Рассчитать их количество по данным рентгеновской дифракции невозможно.

Кластеры гибридного f - i -типа имеют разнородный катионный состав. Отношение количества катионов $\text{Dy}_{(24e)}$ к количеству катионов $\text{Dy}_{(4a)}$ в кластере f - i -типа с пятью катионами Dy^{3+} составляет 1 : 4, 1 : 1.5, 1.5 : 1 или 4 : 1, с шестью катионами — 1 : 5, 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 или 5 : 1. Отношения в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ составляют 2.2 : 1 и 1.8 : 1 при 293 и 85 К соответственно. Следовательно, в этом кристалле могут существовать октаэдро-кубические кластеры как с пятью, так и с шестью катионами Dy^{3+} . Часть катионов в позиции $4a$ входит в кластерную составляющую кристалла. Рассчитать их количество по данным рентгеновской дифракции невозможно.

Модель кластерной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Модель строения катионной подрешетки кластерной составляющей

кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, построенная на основе данных рентгеновской дифракции с использованием структурных параметров упорядоченных фаз KRF_4 и KR_3F_{10} , показана на рис. 8. Она основана на характере смещений катионов в этих фазах.

В кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ присутствуют кластеры f -типа (рис. 8а), гибридные f - i -типа (рис. 8б) и i -типа (рис. 8в). Катионы Dy^{3+} (темные), расположенные в октаэдрической части кластеров f - i - и i -типа, смещены в позицию $24e$ по направлению от центра кластера (рис. 8б, 8в). Катионы Na^+ в октаэдрической части кластера (светлые) расположены в позиции $4a$ (рис. 8а, 8б). В позицию $32f$ по направлению к центру кластера смещены катионы Na^+ , расположенные в кубической части гибридных кластеров f - i -типа (рис. 8б).

Смещение катионов Na^+ в позицию $32f$ указывает на разнородный состав (Na^+ , Dy^{3+}) октаэдрической части кластера, что является признаком присутствия в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ гибридных кластеров f - i -типа. Это удовлетворяет представлению дефектной структуры флюоритовых наноструктурированных кристаллов в унифицированной кластерной модели [37]. Согласно ему, в гибридном кластере f - i -типа катионы R^{3+} могут занимать позиции как в октаэдрической, так и в кубической части. На рис. 8б показан кластер f - i -типа в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ с тремя катионами $\text{Dy}_{(24e)}$ в октаэдрической части и двумя катионами $\text{Dy}_{(4a)}$ в кубической части. Октаэдрическая часть кластеров f - и i -типов состоит из одинаковых катионов, поэтому в них нет смещений катионов кубической части в позицию $32f$.

Модель матричной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. В октаэдро-кубическом кластере отношение $(F_{(32f)3} + F_{(48i)})/V$ составляет 1.5. В $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ количество межузельных

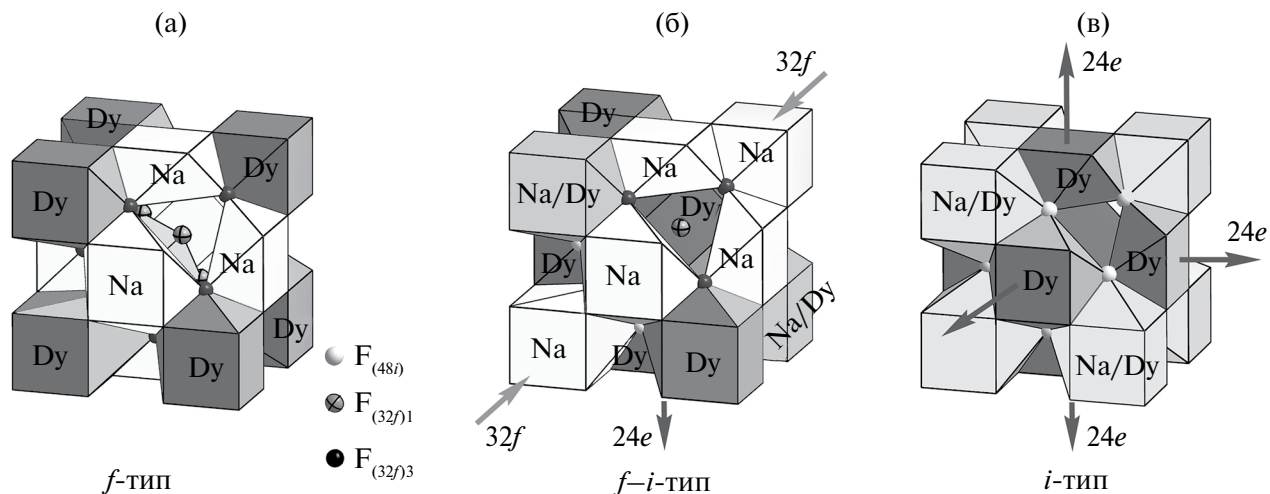


Рис. 8. Модель кластерной составляющей дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, содержащей октаэдро-кубический кластер: а – f -типа, б – гибридного f - i -типа, в – i -типа.

анионов, образующих ядра кластеров ($F_{(32f)3} + F_{(48i)}$), примерно равно количеству вакансий V в основных позициях фтора (8с). Это означает, что вакансии также содержатся в матричной части кристалла. Их количество равно количеству релаксировавших анионов $F_{(32f)1}$ за пределами кластеров.

Установлено, что матричная составляющая кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ имеет структуру типа флюорита. Она содержит катионы Na^+ и Dy^{3+} в соотношении 1 : 1. Часть анионов в матрице смещена в позицию 32f для выравнивания межатомных расстояний между разнотипными катионами Na^+ и Dy^{3+} .

Отметим, что анализ структуры KRF_4 и применение ее для моделирования дефектной структуры кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ не исключает возможного присутствия межузельных анионов $F_{(32f)3}$ и $F_{(48i)}$ в матрице. Метод рентгеновской дифракции не позволяет дифференцировать дефекты, относящиеся к кластерам и матрице.

Зависимость дефектной структуры $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ от температуры. Уточнение структуры кристаллов $\alpha\text{-M}_{0.5-x}\text{R}_{0.5+x}\text{F}_{2+2x}$ осложнено сильными корреляциями между уточняемыми параметрами: между параметрами заселенности анионов $F_{(8c)}$ и $F_{(32f)1}$, $F_{(32f)3}$ и $F_{(48i)}$, а также катионов $\text{Dy}_{(24e)}$, $\text{Dy}_{(4a)}$, $\text{Na}_{(32f)}$ и $\text{Na}_{(4a)}$. Соотношение заселенностей позиций близко расположенных ионов крайне чувствительно к изменению расстояния между ними. Есть сильная корреляция между параметрами заселенности и атомных смещений.

По приблизительной оценке, при понижении температуры от 293 до 85 К в условиях настоящего эксперимента количество релаксировавших анионов $F_{(32f)1}$ в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ увеличивается на 53%. Характер смещений катионов при понижении температуры не изменяется. Количество катионов $^k\text{Dy}_{(24e)}$ и $^k\text{Na}_{(4a)}$ уменьшаются, а количество катионов $^k\text{Dy}_{(4a)}$ увеличивается. Это признак уменьшения количества кластеров i -типа при понижении температуры и увеличения количества кластеров f -типа и гибридных f – i -типа, что соответствует унифицированной кластерной модели [37].

Дефектная структура $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ по данным дифракции электронов

Присутствие в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ наноразмерных включений упорядоченной фазы, установленное методом дифракции электронов, подтверждает его принадлежность к наноструктурированным кристаллам [13].

В настоящей работе проведен анализ размеров включений упорядоченной фазы и ее структуры. Набор дифракционных данных, полученных для кристалла $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ (табл. 4), был индизирован при помощи программы DICVOL14 [49] в рамках тетрагональной симметрии с параметрами решетки $a = 7.821(8)$, $c = 11.03(5)$ Å. В табл. 4

Таблица 4. Таблица индизирования данных дифракции электронов в кристалле $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ (d – межплоскостное расстояние)

hkl	$d_{\text{эксп}}$	$d_{\text{расч}}$	$d_{\text{эксп}} - d_{\text{расч}}$
001	10.99642	11.03104	–0.03462
100	7.77494	7.82118	–0.04624
101	6.41296	6.38022	0.03274
002	5.55201	5.51552	0.03649
112	3.92081	3.90532	0.01550
103	3.34043	3.32761	0.01282
202	3.19718	3.19011	0.00707
004	2.76522	2.75776	0.00746
213	2.53503	2.53428	0.00075
114	2.47003	2.46794	0.00208
204	2.25182	2.25372	–0.00190

представлены экспериментальные ($d_{\text{эксп}}$) и расчетные ($d_{\text{расч}}$) значения межплоскостных расстояний и их разность.

На основании полученных параметров решетки построена структурная модель микровключений упорядоченной фазы в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$. Модель основана на структурных данных для фазы $\text{K}_{0.265}\text{Gd}_{0.735}\text{F}_{2.47}$ [50], которая имеет ромбические искажения решетки CaF_2 с параметрами $a_p \approx 0.5\sqrt{10}a$, $b_p \approx 2a$, $c_p \approx 4\sqrt{10}a$ (рис. 9а).

Модель структуры микровключений упорядоченной фазы в $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$ с удвоенным параметром решетки c состоит из чередующихся вдоль направления [001] трех кластерных (октаэдро-кубический кластер) и одного матричного слоя катионов (рис. 9б).

Метод электронной дифракции применяли ранее [23] для изучения дефектной структуры наноструктурированных флюоритовых кристаллов. На дифракционной картине кристалла $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$ были обнаружены сверхструктурные рефлексы и между ними пятна диффузного рассеяния. Установлено, что кристалл $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$, как и $\alpha\text{-Na}_{0.35}\text{Dy}_{0.65}\text{F}_{2.30}$, содержит микровключения упорядоченной фазы в форме параллелепипедов (одно ребро параллелепипеда короче двух других ребер), т.е. фактически в форме пластинок. Размеры включений рассчитаны по форме пятен диффузного рассеяния только для данных, полученных в рентгеновском и нейтронном дифракционных экспериментах для исследуемого кристалла $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$. Для этих двух методов рассчитанные размеры микровключений различны и составляют от $2a$ до $6.7a$ в разных направлениях (a – параметр решетки базовой структуры флюорита).

С использованием рентгеновских структурных данных для $\text{Na}_{0.41}\text{Y}_{0.59}\text{F}_{2.18}$ [22] сделан вывод [23],

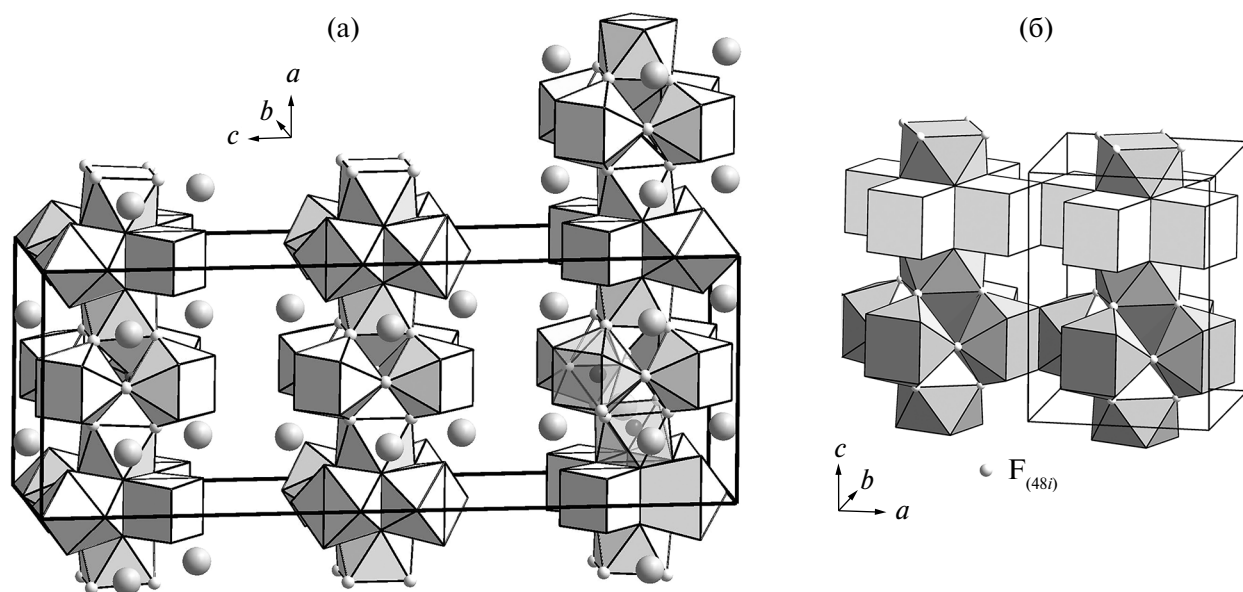


Рис. 9. Структура $K_{0.265}Gd_{0.735}F_{2.47}$ (а). Модель структуры микровключений упорядоченной фазы в $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ на основе структуры $K_{0.265}Gd_{0.735}F_{2.47}$ (б).

что структура микродоменов упорядоченной фазы в этом кристалле построена на основе структуры KY_3F_{10} .

ВЫВОДЫ

Унифицированная кластерная модель дефектной структуры наноструктурированных нестехиометрических кристаллов со структурой флюорита [34, 37], основанная на полиморфизме упорядоченных фаз KR_3F_{10} ($R = Er, Yb$), расширена моделью матричной составляющей на основе строения соединения KYF_4 и применена для построения дефектной структуры $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$, впервые изученного методом рентгеновской дифракции при 293 и 85 К.

Установлено, что матричная составляющая кристалла $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ содержит катионы Na^+ и Dy^{3+} в соотношении 1 : 1. Избыточные катионы Dy^{3+} образуют с катионами Na^+ октаэдро-кубические кластеры. Ядра кластеров представляют собой искаженные и правильные кубооктаэдры $\{F_{12}\}$, составленные межузельными анионами в позициях 32*f* и 48*i*. Внутри кубооктаэдров располагается часть атомов, смещенных из позиций 8*c*.

Предложена модель дефектной структуры кристалла $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$, согласно которой его кластерная составляющая состоит из кластеров *f*-, гибридного *f*–*i*- и *i*-типов, а матричная составляющая содержит катионы Dy^{3+} и Na^+ в соотношении 1 : 1. Анионная подрешетка матричной составляющей содержит релаксировавшие анионы $F_{(32f)1}$.

Понижение температуры кристалла $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ от 293 до 85 К в условиях

настоящего эксперимента приводит к увеличению в нем количества межузельных анионов $F_{(32f)1}$ в матричной составляющей. Характер смещений катионов при понижении температуры кристалла $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ не изменяется. Количество кластеров *i*-типа в нем уменьшается, а количества кластеров *f*- и гибридного *f*–*i*-типов увеличиваются, что согласуется с унифицированной кластерной моделью.

Методом дифракции электронов показано, что $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ является наноструктурированным кристаллом со структурой типа флюорита. Его кластерная составляющая имеет форму пластинчатых выделений толщиной ~5 нм со сверхструктурным упорядочением и единичные октаэдро-кубические кластеры. Предложена модель их строения на основе структуры $K_{0.265}Gd_{0.735}F_{2.47}$.

Структурные данные $\alpha-Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}$ при 293 и 85 К депонированы в банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра (CCDC № 2277209, 2277207).

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 КККиФ “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. *Li H., Bai G., Lian Y. et al.* // Mater. Design. 2023. V. 231. P. 112036.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.112036>
2. *Соболев Б.П., Минеев Д.А., Пашутин В.П.* // Докл. АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 791.
3. *Степанов А.В., Северов Е.А.* // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. № 4. С. 954.
4. *Воронков А.А., Шумацкая Н.Г., Пятенко Ю.А.* // Журн. структур. химии. 1962. Т. 3. № 6. С. 691.
5. *Burns J.H.* // Inorg. Chem. 1965. V. 4. № 6. P. 881.
<https://doi.org/10.1021/ic50028a025>
6. *Kumar D., Sharma S.K., Verma S. et al.* // Mater. Today: Proc. 2020. V. 21. P. 1868.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.243>
7. *Федоров П.П., Кузнецов С.В., Воронов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 11. С. 1802.
<https://doi.org/10.1134/S0036023608110028>
8. *Федоров П.П., Соболев Б.П., Белов С.Ф.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 5. С. 816.
9. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 1999. Т. 44. № 11. С. 1792.
10. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow; Institut d'Estudis Catalans, Barcelona. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000.
11. *Журова Е.А., Максимов Б.А., Халл С. и др.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 2. С. 277.
12. *Отрощенко Л.П., Фыкин Л.Е., Быстрова А.А. и др.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1006.
13. *Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрперо П.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.
<https://doi.org/10.1134/1.1541755>
14. *Кривандина Е.А., Быстрова А.А., Соболев Б.П. и др.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 6. С. 1523.
15. *Bagdasarov Kh.S., Voronko Yu.K., Kaminskii A.A. et al.* // Phys. Status. Solidi. 1965. 12. P. 905.
<https://doi.org/10.1002/pssb.19650120233>
16. *Казанский С.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. Вып. 9. P. 430.
17. *Fridman E., Low W.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 4. P. 1275.
<https://doi.org/10.1063/1.1731391>
18. *Мацулев А.Н., Бузник В.М., Лифшииц А.И. и др.* // ФТТ. 1987. Т. 29. Вып. 11. С. 3247.
19. *Kadlec F., Moussa F., Simon P. et al.* // Solid State Ionics. 1999. V. 119. № 1–4. P. 131.
20. *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.
21. *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)
22. *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)
23. *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)
24. *Sobolev B.P.* Multicomponent Crystals Based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors. Arxius Sec. Cien. IEC (Institut d'Estudis Catalans). V. 110. Barcelona, Spain, 1994 (2nd Edition 1995). 265 p.
25. *Главин Г.Г., Карнов Ю.А.* // Заводская лаборатория. 1964. Т. 30. № 3. С. 306.
26. *Главин Г.Г., Карнов Ю.А., Олжатаев Б.А.* // Заводская лаборатория. 1969. Т. 35. № 2. С. 172.
27. *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>
28. *Becker P.J., Coppens P.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 129.
<https://doi.org/10.1107/S0567739474000337>
29. International Tables for Crystallography. Vol. C. / Ed. Wilson A.J.C. Dordrecht; Boston; London: Kluwer Acad. Publ., 1992.
30. *Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С. и др.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 280.
31. *Le Fur Y., Khaidukov N.M., Aleonard S.* // Acta Cryst. C. 1992. V. 48. P. 978.
<https://doi.org/10.1107/S010827019101394X>
32. *Grzechnik A., Khaidukov N., Friesec K.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 441.
<https://doi.org/10.1039/C2DT31483E>
33. *Grzechnik A., Nuss J., Frieese K. et al.* // Z. Kristallogr. 2002. V. 217. P. 460.
<https://doi.org/10.1524/ncrs.2002.217.1.460>
34. *Sulyanova E.A., Sobolev B.P.* // CrystEngComm. 2022. V. 24. P. 3762.
<https://doi.org/10.1039/D2CE00280A>
35. *Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 1. С. 51.
36. *Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.А. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 516.
37. *Sulyanova E.A., Sobolev B.P.* // J. Phys. Chem. C. 2024 V. 128. № 10. P. 4200.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08137>
38. *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>
39. *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)
40. *Roy D.M., Roy R.* // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. P. 421.
<https://doi.org/10.1149/1.2426145>
41. *Golubev A.M., Fedorov P.P., Bondareva O.S. et al.* // Soviet Physics Crystallography. 1991. V. 36. № 3. P. 363.

42. Thoma R.E., Herbert G.M., Insley H. et al. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 5. P. 1005.
<https://doi.org/10.1021/ic50009a030>
43. Голубев А.М., Федоров П.П., Бондарева О.С. и др. // Кристаллография. 1992. Т. 37. Вып. 3. С. 576.
44. Das P.P., Palatinus L., Bürgia H.-B. et al. // Acta Cryst. A. 2010. V. 66. P. s213.
<https://doi.org/10.1107/S0108767310095188>
45. Das P.P. α -“NaLuF₄”: a Structure with Sixfold Twinning, Modulation and Diffuse Scattering. Structure Determination and Disorder Modelling. Dissertation zur Erlangung der naturwissenschaftlichen Doktorwürde (Dr. sc. nat.) vorgelegt der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Zürich, 2012.
46. Zalkin A., Templeton D.H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 10. P. 2453.
<https://doi.org/10.1021/ja01106a052>
47. Nowacki W. // Z. Kristallogr. 1938. B. 100. № 3. S. 242.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1939.100.1.242>
48. Голубев А.М., Гарашина Л.С., Закалюкин Р.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 266.
49. Louër D., Boulit A. // Powder Diffr. 2014. V. 29. P. 7.
<https://doi.org/10.1017/S0885715614000906>
50. 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>

DEFECT CRYSTAL STRUCTURE OF α -Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x} (R = Dy-Lu, Y) ON X-RAY AND ELECTRON DIFFRACTION DATA. I. METHOD OF DEFECT STRUCTURE MODELLING ON THE α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} EXAMPLE

© 2024 E. A. Sulyanova^{a,*}, B. P. Sobolev^a, V. I. Nikolaichik^b, A. S. Avilov^a

^aShubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia

^bInstitute of Microelectronics Technology Problems and High Purity Materials RAS,
142432 Chernogolovka, Russia

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

Abstract. For the first time, the crystal α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} was studied using X-ray diffraction at 293 K and 85 K and electron diffraction at 293 K. A unified cluster model of the defective structure of nanostructured crystals with a fluorite-type structure, based on the polymorphism of ordered phases KR₃F₁₀ (R = Er, Yb), was expanded with a matrix part model based on the structure of the KYF₄ compound. The unified cluster model was applied to construct the defective structure of α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30}. It was found that the matrix part of the crystal contains Na⁺ и Dy³⁺ cations in a 1:1 ratio. Some of the anions in the matrix are displaced to the 32*f* positions (space group *Fm* $\bar{3}$ *m*). The excess Dy³⁺ forms octahedral-cubic clusters with Na⁺ [Na_{14-n}Dy_nF_{64+n}] with cores in the form of distorted and regular cuboctahedrons {F₁₂}. These are composed of interstitial anions in two 32*f* positions and one 48*i* position. The cluster component of the α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} crystal contains octahedral-cubic clusters of *f*-, *f*-*i*- and *i*-types. Electron diffraction showed that α -Na_{0.35}Dy_{0.65}F_{2.30} is a nanostructured crystal. Its cluster component is in the form of plate-like inclusions about 5 nm thick with superstructural ordering and individual octahedral-cubic clusters. A model of their structure was proposed. Lowering the temperature to 85 K increases the number of interstitial F_(32*f*) anions in the matrix component of the crystal.