

Т. А. КУРОВА, В. Б. АЛЕКСАНДРОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА LaTaO_4

(Представлено академиком Н. В. Беловым 14 V 1971)

При рентгенографическом исследовании ниобатов и танталатов редкоземельных элементов методом порошка было установлено, что ортотанталаты La, Ce и Pr резко отличаются в структурном отношении от большинства других соединений TRNbO_4 и TRTaO_4 , принадлежащих к структурному типу моноклинного фергусонита (¹⁻³). Определить сингонию и параметры решетки трех указанных танталатов до сих пор не удавалось.

При неудачных попытках выращивания монокристаллов нами были получены мелкозернистые агрегаты, состоящие из полисинтетических двойников с индивидами толщиной менее 0,01 мм. Из таких двойниковых зерен удалось приготовить шарики диаметром 0,15 мм, которые обнаруживали на лауэграммах четкую ромбическую дифракционную картину. Дальнейшее исследование в камерах РКОП и КФОР показало, что образцы состоят из двух систем индивидов, относящихся к моноклинной сингонии. По систематическим погасаниям рефлексов на кфорограммах однозначно определена пространственная группа $P2_1/c$. Параметры решетки, уточненные на монокристалльном дифрактометре по пинакоидальным рефлексам высоких порядков ($\theta = 60-80^\circ$, излучение Mo- $K_{\alpha, \beta}$), следующие: $a = 7,651 \pm 0,002$; $z = 5,577 \pm 0,001$, $c = 7,823 \pm 0,002$ Å; $\beta = 101^\circ 31' \pm 3'$; $Z = 4$.

Рентгеновское изучение методом Лауэ в сочетании с кристаллооптическим исследованием показало, что двойниковой плоскостью (совпадающей с двойниковым швом) является (100). Двойники обладают симметричным угасанием, $c : N_g = 17^\circ$. Двупреломление в плоскости (010) составляет 0,027, а в разрезах, близких к (100), — менее 0,009. Оптический знак отрицательный.

На монокристалльном дифрактометре были измерены интенсивности 356 рефлексов типа $h0l$ и 271 — типа $0kl$, среди которых ненулевыми (превышающими фон более чем вдвое) оказались соответственно 335 и 228. Расчет установочных углов был проведен для обеих систем индивидов двойника. В тех случаях, когда углы θ и ω для двух различных рефлексов, принадлежащих разным системам, оказывались близкими, измерялась их суммарная интенсивность при расширенной щели детектора. Измерения заведомо не накладывающихся эквивалентных отражений для одной и другой системы позволили оценить отношение эффективных объемов индивидов каждой из систем $n = J_{hkl}^{II} / J_{hkl}^I$. Вслед за этим, измерив суммарные интенсивности $J_{h_1 k_1 l_1}^I + J_{h_2 k_2 l_2}^{II} = a$, $J_{h_2 k_2 l_2}^I + J_{h_1 k_1 l_1}^{II} = b$ и приняв, что отношение эффективных объемов не зависит от ориентации образца по отношению к первичному и дифрагированному пучку, можно было найти интенсивности рефлексов от индивидов одной системы $\bar{J}_{h_1 k_1 l_1}^I = (a - nb) / (1 - n^2)$ и $\bar{J}_{h_2 k_2 l_2}^{II} = (b - na) / (1 - n^2)$. Измеренные значения интенсивностей умножались на абсорбционный фактор для сферического образца ($\mu R = 5,5 \text{ см}^{-1}$) без учета его двойникового строения.

Анализ расположения и относительных высот наиболее мощных пиков на проекциях Патерсона $P_{(uv)}$ и $P_{(vw)}$ позволил однозначно локализовать атомы La и Ta, занимающие две 4-кратные общие позиции. Координаты большей части атомов кислорода были приближенно найдены на проекциях электронной плотности, построенных с учетом известных координат тяжелых атомов. В дальнейшем были проведены

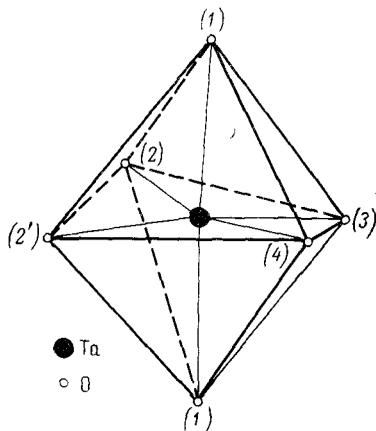


Рис. 1. Координационный октаэдр из атомов O вокруг атомов Ta

два цикла уточнения найденных координат и индивидуальных изотропных тепловых факторов методом наименьших квадратов, чередующихся с построением разностных синтезов $\rho_{\text{эксп}} - \rho_{\text{La, Ta}}$ для обеих проекций. После первого цикла на разностных проекциях выявились максимумы, соответствующие недостающим атомам кислорода. Приведенные в табл. 1 тепловые константы B для всех атомов и координаты La и Ta получены методом наименьших квадратов (м.н.к.), а координаты атомов кислорода — из разностного синтеза последнего приближения, так как относительные вклады этих атомов в структурные амплитуды очень малы и м.н.к. при уточнении их координат становится менее эффективным, чем метод разностных рядов. Координаты z всех атомов и тепловые константы B , найденные

в двух проекциях, усреднились; их разброс не превышает стандартных отклонений. Факторы расходимости составляют 0,09 для рефлексов типа $h0l$ и 0,12 — для $0kl$ ($\sin \theta / \lambda \leq 1,39 \text{ \AA}^{-1}$). Точность определения межатомных расстояний, приведенных в табл. 2, составляет для $\text{Me} - \text{O} \sim 0,03$, а для $\text{O} - \text{O} \sim 0,05 \text{ \AA}$ (рассчитана по стандартным отклонениям координат атомов кислорода).

Атомы Ta располагаются вблизи центров тяжести слегка искаженных октаэдров (рис. 1); среднее расстояние Ta — O равно 2,00 Å. Соединяясь общими вершинами, эти октаэдры образуют бесконечный в двух измерениях гофрированный слой, параллельный (100), причем каждый октаэдр имеет по четыре общих вершины с четырьмя соседними октаэдрами (рис. 2). Вдоль [001] тянутся ряды октаэдров, связанных между собой плоскостью c ; период решетки вдоль этого направления приблизительно соответствует двум объемным диагоналям октаэдров, а расстояния между соседними атомами Ta равны 3,92 Å (угол Ta — O (1) — Ta равен $150^\circ 13'$). Вдоль [010] октаэдры наизаны на ось 2_1 , проходящую через центры их ребер, слегка наклоненных по отношению к этой оси. Эти октаэдры образуют зигзагообразные ряды (Ta — Ta 3,77 Å, угол Ta — O (2) — Ta равен $140^\circ 06'$), причем период b соответствует двум ребрам октаэдров.

Октаэдрические слои трансляционно идентичны и разделены сходными с ними по конфигурации слоями из La-восьмивершинников, имеющих не-

становится менее эффективным, чем метод разностных рядов. Координаты z всех атомов и тепловые константы B , найденные

Таблица 1

Координаты базисных атомов и индивидуальные изотропные тепловые константы B в структуре LaTaO_4 (в скобках приведены стандартные отклонения)

Атомы	x/a	y/b	z/c	B
La	0,3418 (3)	0,7723 (5)	0,0961 (4)	0,49 (3)
Ta	0,1683 (2)	0,2638 (3)	0,3007 (3)	0,35 (2)
O (1)	0,175 (5)	0,157 (6)	0,052 (3)	0,6 (5)
O (2)	0,052 (3)	0,589 (6)	0,207 (5)	0,5 (3)
O (3)	0,381 (3)	0,485 (7)	0,335 (5)	0,5 (3)
O (4)	0,334 (6)	0,009 (8)	0,354 (9)	1,2 (6)

правильную форму. Их можно рассматривать как томсоновские кубы, четырехугольные грани которых не вполне параллельны одна другой. Восемь расстояний La — O лежат в пределах 2,40—2,84 Å (среднее 2,54 Å); следующий, девятый атом кислорода удален от La на 3,48 Å. La-полиэдры

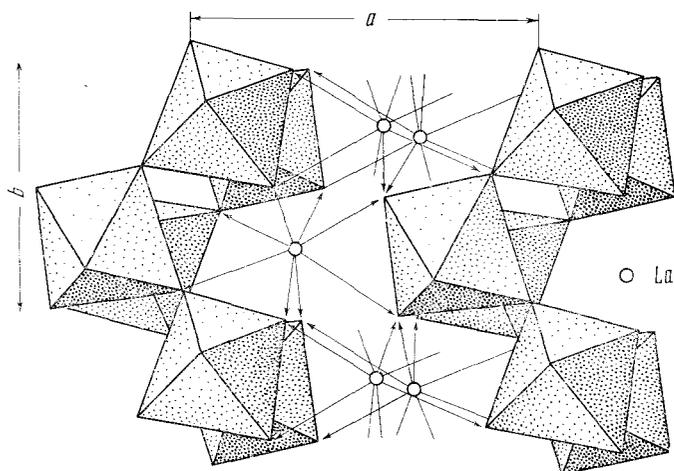


Рис. 2. Проекция структуры LaTaO_4 на (001)

в отличие от октаэдров объединены в слои общими ребрами, что делает слои более компактными и, несмотря на значительно большие размеры La-восьмигранников, Ta- и La-слои оказываются когерентными (что диктуется стехиометрией соединения). Каждый из атомов O(1) и O(2) связан с двумя Ta и одним La, а O(3) и O(4) — с одним Ta и тремя La; формальный баланс валентностей в структуре (без учета межатомных расстояний и силы связей) можно считать почти идеальным — отклонения валентных усилий от валентности кислорода составляют 2%.

Описанные слои структуры LaTaO_4 параллельны двойниковому шву полисинтетических двойников этого соединения. Поэтому для образования такого двойника в процессе кристаллизации достаточно ошибки в наложении слоев. Такая ошибка вызовет лишь незначительные напряжения

в пограничном слое La-полиэдров, чем и можно объяснить склонность кристаллов LaTaO_4 к полисинтетическому двойникованию. Можно предположить также, что двойники образуются в твердом состоянии при деформационном переходе из какой-либо высокотемпературной модификации (вероятно, ромбической) в низкотемпературную (моноклинную), причем сдвиговые деформации вдоль плоскости слоев в соседних индивидах антипараллельны.

Таблица 2

Межатомные расстояния и характерные валентные углы в структуре LaTaO_4

Расстояния Me — O, Å		Длины ребер Ta-октаэдра (Å), и опирающиеся на них углы O — Ta — O			
Ta	—O(1)	2,05	0(1) — 0(2)	2,94	90°44'
	—O(1')	2,00	0(1) — 0(2')	2,83	90°46'
	—O(2)	2,07	0(1) — 0(3)	3,06	97°43'
	—O(2')	1,94	0(1) — 0(4)	2,61	82°30'
La	—O(3)	2,01	0(1') — 0(2)	3,00	94°59'
	—O(4)	1,91	0(1') — 0(2')	2,78	89°29'
	—O(1)	2,49	0(1') — 0(3)	2,66	82°59'
	—O(2'')	2,74	0(1') — 0(4)	2,81	91°50'
	—O(3')	2,43	0(2) — 0(2')	3,01	97°01'
	—O(3'')	2,52	0(2) — 0(3)	2,58	78°26'
	—O(3''')	2,40	0(2') — 0(4)	2,93	98°50'
	—O(4)	2,47	0(3) — 0(4)	2,69	86°44'
	—O(4')	2,41			
	—O(4'')	2,84			

Слоистый мотив структуры LaTaO_4 согласуется с оптически отрицательным характером этого соединения — двупреломление в разрезах, параллельных слоям, значительно ниже, чем в тех, которые им перпендикулярны.

Ортотанталат лантана по своей структуре близок к соединению NaNbO_2F_2 (⁴). Несмотря на то, что роль атомов O(3) и O(4) в этом соединении играют атомы F, расстояния Nb — O(F) весьма близки к найденным нами расстояниям Ta — O. Одинаковым в обеих структурах является и строение октаэдрических слоев. Наиболее значительны отличия в характере координационного окружения La и Na.

От изученных ранее ниобатов и танталатов редкоземельных элементов LaTaO_4 отличается значительно большей равномерностью расстояний Ta — O в октаэдрах, хотя средние расстояния во всех структурах близки. По-видимому, степень неравномерности расстояний Ta(Nb) — O связана, главным образом, с характером конденсации октаэдров в различных структурах. Так, для эпинита $\text{Ce}(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ (⁵), в структуре которого каждый октаэдр имеет по одному общему ребру с другим, расстояния Nb — O колеблются от 1,90 до 2,14 Å (среднее 2,03 Å), а в эксените $\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ti})_2\text{O}_6$ (⁶), где обобществлены по два ребра каждого октаэдра, от 1,84 до 2,30 Å (среднее 2,02 Å). Вероятно, смещение атомов Ta и Nb из центров октаэдров, характерное для ниобатов и танталатов, определяется не столько природой самих этих атомов, сколько их взаимным отталкиванием при конденсации координационных полиэдров.

Структура LaTaO_4 по своему мотиву отличается от структур фергюсонитового типа (⁷). Поэтому можно ожидать лишь незначительной изоморфной емкости этого соединения в отношении Nb и редкоземельных элементов от Nd до Lu. С другой стороны, можно предполагать, что в системе LaTaO_4 — NaNbO_2F_2 существует значительная область твердых растворов.

Институт минералогии, геохимии
и кристаллохимии редких элементов
Москва

Поступило
7 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. Keller, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 318, Н. 1—2 (1962). ² H. P. Rooksby, E. A. D. White, Acta Crystallogr., 16, 888 (1963). ³ V. S. Stubican, J. Am. Ceram. Soc., 47, № 2 (1964). ⁴ S. Anderson, J. Galy, Acta Crystallogr., B25, 5 (1969). ⁵ В. Б. Александров, ДАН, 142, № 1 (1962). ⁶ В. Б. Александров, В сборн. Экспериментальн. исследований в области минералогии и геохимии редких элементов, «Наука», 1967. ⁷ А. И. Комков, Кристаллография, 4, в. 6 (1959).