

Кристаллическая структура и оптическая активность монокристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ семейства лангасита

В. Н. Молчанов, Б. А. Максимов, А. Ф. Кондаков, Т. С. Черная, Ю. В. Писаревский, В. И. Симонов

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, 117333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 17 июля 2001 г.

Проведено прецизионное рентгеноструктурное исследование монокристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Подтверждена пространственная группа симметрии $P321$. С учетом аномального рассеяния рентгеновских лучей установлена абсолютная структура (хиральность) кристаллов, которая оказалась у них разного знака. Выявлены структурные особенности, определяющие оптическую активность кристаллов, фиксирована зависимость величины и знака удельного вращения плоскости поляризации в этих соединениях от структурных параметров.

PACS: 61.66.Fn

Родоначальником богатого представителями ряда тригональных ацентричных кристаллов был Са-галлогерманат $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ [1, 2]. Позднее это семейство по химическому составу соединения $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ получило название лангаситов [3, 4]. Один из последних обзоров по материалам этого семейства опубликован в трудах симпозиума [5]. Возрастающий интерес к лангаситам обусловлен уникальным набором физических свойств у чистых и активированных ионами переходных элементов представителей этого семейства. Это пьезоэлектричество, упругие свойства, люминесценция, лазерные и особенно регулируемые составом характеристики оптических свойств [6–8]. Цель данной работы состоит в уточнении по рентгеновским дифракционным данным атомного строения монокристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$, включая определение хиральности исследуемых образцов, установление структурных причин оптической активности и существенного различия в величинах удельного вращения плоскости поляризации, которые по данным [8] составляют при $\lambda = 0.55$ мкм соответственно 16.8 и 4.42 град/мм, и уточнение распределения катионов в пустотах анионной упаковки. Монокристаллы $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ были выращены методом Чохральского.

Отобранном для структурного анализа образцам монокристаллов $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ обкаткой была придана сферическая форма. Диаметры сфер соответственно равны 0.22(1) и 0.27(1) мм. Измерения интегральных интенсивностей рентгеновских дифракционных отражений проводились на дифрактометре CAD-4F фирмы Энраф-Нониус на

MoK α -излучении с графитовым монохроматором методом $\omega/2\theta$ сканирования в полной сфере отражений для $\sin\theta/\lambda \leq 0.9 \text{ \AA}^{-1}$. Всего было измерено соответственно 7571 и 7527 рефлексов. После усреднения эквивалентных по симметрии отражений были образованы рабочие массивы из 1184 и 1149 независимых рефлексов с $I > 3\sigma(I)$. Факторы расходимости при усреднении эквивалентных структурных амплитуд составляли 1.88 и 1.39%. При этом бейфутовы пары рефлексов с индексами hkl и $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ не усреднялись, так как только их разности при наличии аномального рассеяния содержат информацию о хиральности кристалла. Атомные факторы рассеяния рентгеновских лучей с учетом аномальных составляющих f' и f'' имеют вид $f = f_0 + f' + if''$. Для использованного нами MoK α -излучения с $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ действительная и мнимая поправки на аномальное рассеяние рентгеновских лучей соответственно равны для атомов La $f' = -0.2871$, $f'' = 2.4523$, для Nb $f' = -2.0727$, $f'' = 0.6215$, для Ga $f' = 0.231$, $f'' = 1.608$, для Sr $f' = -1.5307$, $f'' = 3.2498$, для Ge $f' = 0.1547$, $f'' = 1.8001$, для атомов O поправки пренебрежимо малы $f' = 0.0106$, $f'' = 0.0060$ [9].

Анализ полных массивов экспериментальных данных не выявил отклонений от пространственной группы симметрии $P321$. При пересчете интенсивностей в модули структурных амплитуд кроме поглощения учитывались факторы кинематический и поляризации. Все вычисления выполнялись по комплексу программ SDS [10]. Уточнение структурных параметров проводилось методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. В эксперименте и всех вычислениях мы придерживались правой

системы координат. Для определения хиральности кристаллов вычисления велись по полным (не усредненным) массивам структурных амплитуд, что позволяло учесть анизотропию экстинкции в исследуемых образцах. Максимальные поправки на аномальное рассеяние имеют место при использованном нами рентгеновском излучении для атомов Sr. По этой причине хиральность исследуемого образца монокристалла $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ определялась существенно более уверенно.

Уточнение исходной модели кристаллической структуры привело к факторам расходимости между экспериментальными и вычисленными по модели структурными амплитудами – обычному $R = 5.65\%$ и весовому $R_w = 6.51\%$. При всех уточнениях структурных моделей использовалась весовая схема $w = 1/(\sigma F)^2$. Уточнение инвертированной модели позволило снизить факторы расходимости до $R = 1.75\%$ и $R_w = 1.98\%$. Таким образом, показано, что абсолютная структура исследованного нами кристалла отличается от исходной [7] знаком хиральности, и приведенные ниже координаты базисных атомов структуры в правой системе координат дают его абсолютную атомную модель.

Для структуры $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ аналогичные расчеты привели для исходной [11] модели к $R = 2.57$ и $R_w = 3.27\%$, а для инвертированной соответственно к $R = 3.38$ и $R_w = 4.23\%$. В этом случае абсолютная структура соответствует исходной модели.

Структура кристаллов семейства лангасита имеет слоистый характер. Два типа чередующихся слоев перпендикулярны оси симметрии 3. На уровне $z = 0$ располагаются катионы в полиэдрах двух типов: в октаэдрах и в более крупных полиэдрах, имеющих форму искаженных томсоновских кубов. Второй слой состоит из двух типов кристаллографически независимых тетраэдров. Координата z катионов в одном типе тетраэдров точно равна 0.5, а во втором близка к этой величине (рис.1). Наиболее крупные катионы La^{3+} и Sr^{2+} характеризуются ионными радиусами 1.16 и 1.26 Å, соответственно, и заселяют томсоновские кубы. Остальные, более мелкие катионы, должны определенным образом распределиться в тетраэдрах и октаэдрах.

В исходной структуре $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ ниобий статистически совместно с галлием (ионные радиусы Nb^{5+} и Ga^{3+} равны соответственно 0.64 и 0.62 Å) заселяет октаэдры - следующие по величине полиэдры. Весь остальной галлий локализуется в двух типах тетраэдров. Эта модель была проверена при уточнении структуры методом наименьших квадратов и получила подтверждение. Заселенность октаэдров

Рис.1. Модель атомной структуры лангасита. Перпендикулярно оси c кристалла чередуются два сорта слоев: один из разрозненных октаэдров и крупных катионов, второй из кристаллографически независимых двух типов тетраэдров

ра оказалась ($\text{Nb}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}$), что надежно устанавливается рентгеновским методом на основе существенного различия числа электронов в атомах $Z(\text{Ga}) = 31$ и $Z(\text{Nb}) = 41$, так как интенсивность рассеяния рентгеновских лучей пропорциональна квадрату этого числа. Далее была проверена возможность расщепления (малого различия в координатах) позиций атомов Ga и Nb в октаэдрах, которые в этой структуре являются единственными полиэдрами, заселенными статистически атомами двух сортов. Анализ разностных синтезов электронной плотности не выявил признаков такого расщепления.

Сложность идентификации атомов Ga и Ge в структуре $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ обусловлена соседством этих элементов в таблице Менделеева $Z(\text{Ga}) = 31$, $Z(\text{Ge}) = 32$. Ионные радиусы элементов равны соответственно для октаэдрического кислородного окружения $r_0(\text{Ga}) = 0.62 \text{ \AA}$, $r_0(\text{Ge}) = 0.53 \text{ \AA}$, для тетраэдров $r_1(\text{Ga}) = 0.47 \text{ \AA}$, $r_1(\text{Ge}) = 0.39 \text{ \AA}$. В одном октаэдре и 3 тетраэдрах, расположенных на осях симметрии 2, необходимо было разместить 2 атома Ga и 2 атома Ge. Вопрос о заселенностях тетраэдров и октаэдра атомами Ga и Ge был решен путем уточнения структуры методом наименьших квадратов с применением пошагового сканирования [12]. За основу при уточнении заселенностей принимались стехиометрический состав кристалла $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и 100%-ная заселенность всех

Координаты (в правой системе), точечная симметрия (S) и кратность (n) позиций, эффективные параметры тепловых колебаний (B) базисных атомов структур $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$

| Атомы | S | n | x/a | y/a | z/c | B |
|--|-----|-----|------------|-----------|------------|----------|
| $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ | | | | | | |
| La | 2 | 3 | 0.42459(2) | 0 | 0 | 0.678(3) |
| ($\text{Nb}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}$) | 32 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.687(8) |
| Ga2 | 3 | 2 | 1/3 | 2/3 | 0.53124(7) | 0.605(6) |
| Ga3 | 2 | 3 | 0.76176(4) | 0 | 1/2 | 0.790(7) |
| O1 | 3 | 2 | 1/3 | 2/3 | 0.1784(5) | 0.92(4) |
| O2 | 1 | 6 | 0.4563(3) | 0.3088(3) | 0.3054(3) | 1.14(5) |
| O3 | 1 | 6 | 0.2188(3) | 0.0773(3) | 0.0727(3) | 1.16(5) |
| $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ | | | | | | |
| Sr | 2 | 3 | 0.57683(2) | 0 | 0 | 0.719(3) |
| ($\text{Ge}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}$) | 32 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.650(4) |
| Ge | 3 | 2 | 2/3 | 1/3 | 0.47974(4) | 0.553(3) |
| ($\text{Ga}_{0.62}\text{Ge}_{0.38}$) | 2 | 3 | 0.23643 | 0 | 1/2 | 0.634(3) |
| O1 | 3 | 2 | 2/3 | 1/3 | 0.8187(3) | 0.86(2) |
| O2 | 1 | 6 | 0.5408(1) | 0.6994(1) | 0.6687(2) | 1.03(2) |
| O3 | 1 | 6 | 0.7874(1) | 0.9132(1) | 0.2301(2) | 1.14(2) |

кристаллографических позиций. Сканирование параметра x шло с шагом $\Delta x = 0.1$ в области от 0 до 1.0. При каждом фиксированном значении x проводилось полное уточнение методом наименьших квадратов всех остальных структурных параметров. На рис.2 представлена зависимость заключительного

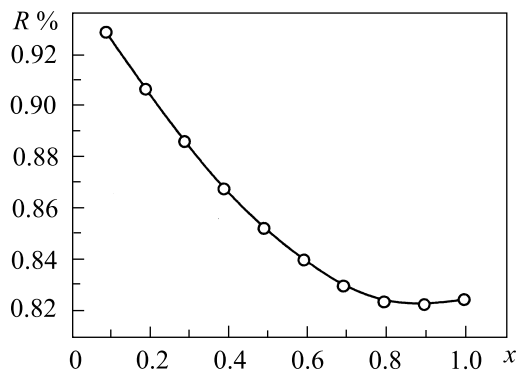


Рис.2. Структура $\text{Sr}_2\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$. Уточнение методом наименьших квадратов с шагом сканирования $x = 0.1$ заселенностей тетраэдров и октаэдра атомами Ga и Ge. Минимум фактора расходимости R соответствует $x = 0.87$ -заселенностям октаэдра ($\text{Ge}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}$) и каждого из трех тетраэдров ($\text{La}_{0.38}\text{Ge}_{0.62}$)

фактора расходимости R от значения заселенности (x) октаэдрической позиции атомами Ge. Минимальная расходимость экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд достигается при $x = 0.87(9)$. Таким образом, заселенность октаэдра составляет ($\text{Ge}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}$), а каждого из

трех тетраэдров – ($\text{Ge}_{0.38}\text{Ga}_{0.62}$) Заключительное уточнение структурных моделей кристаллов по усредненным массивам экспериментальных данных, содержащих соответственно 1184 и 1149 независимых структурных амплитуд, выполнено методом наименьших квадратов с учетом анизотропных тепловых колебаний атомов в гармоническом приближении и привело к факторам расходимости для $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ $R = 1.32\%$, $R_w = 1.59\%$, для $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ $R = 0.83\%$, $R_w = 0.99\%$. Общее число уточняемых параметров в каждой из структур равно 37. Итоговые координаты базисных атомов, эффективных изотропных параметров тепловых колебаний атомов B , симметрия и кратность занимаемых атомами позиций приведены в таблице.

В пространственной группе симметрии $P321$ нет винтовых осей. Оптическая активность лангаситов обусловлена особенностями их атомного строения, а именно, геометрической конфигурацией октаэдров и томсоновских кубов. На рис.3а представлено строение слоя из ($\text{Nb}_{0.50}\text{Ga}_{0.50}$)-октаэдров и La-полиэдров (томсоновских кубов) в структуре $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$. Аналогичный слой из ($\text{Ge}_{0.87}\text{Ga}_{0.13}$)-октаэдров и Sr-полиэдров в структуре $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ представлен на рис.3б. В правильном центросимметричном октаэдре противоположные грани из правильных треугольников развернуты друг относительно друга на 60° . Из рис.3а и 3б видно, что в структуре с лантаном правильный треугольник верхней грани октаэдра повернут относительно нижней грани против часовой стрелки от положения в правильном центросиммет-

Рис.3. Строение слоя из $(\text{Nb}_{0.50}\text{Ga}_{0.50})$ -октаэдров и La-полиэдров в структуре $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ (а) и слоя из $(\text{Ge}_{0.87}\text{Ga}_{0.13})$ -октаэдров и Sr-полиэдров в структуре $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ (b). Видны развороты перпендикулярных оси с кристалла треугольных граней октаэдров – на рис.(а) – против, а на рис.(b) – по часовой стрелке, при этом величины разворотов разные

ричном октаэдре на 19.3° . В слое из структуры $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ аналогичный разворот идет по часовой стрелке и составляет 12.1° . Удельное вращение плоскости поляризации по абсолютному значению для длины волны $\lambda = 0.55$ мкм в этих кристаллах равно соответственно 16.8 и 4.42 град/мм [8]. Таким образом, величины удельного вращения плоскости поляризации исследованных кристаллов коррелируют со степенью отклонения в строении октаэдров от центросимметричной конфигурации.

Авторы искренне благодарят Б. В. Милля, выросшего и любезно передавшего нам для структурных исследований отличного качества монокристаллы $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{O}_{14}$ и $\text{Sr}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$ и принявшего активное и плодотворное участие в обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке по гранту # 99-02-17242 Российского фонда фундаментальных исследований и гранту ведущей научной школы # 00-15-96633.

1. Е. Л. Белоконева, М. А. Симонов, А. В. Бутагин и др., ДАН СССР **255**, 1099 (1980).
2. Б. В. Миль, А. В. Бутагин, А. М. Эллен, А. А. Майер,

Изв. АН СССР. Неорганические материалы **17**, 1648 (1981).

3. И. А. Андреев, М. Ф. Дубовик, Письма в ЖЭТФ **10**, 487 (1984).
4. Е. Л. Белоконева, С. Ю. Стефанович, Ю. В. Писаревский, А. В. Могунов, Жур. неорган. химии **45**, 1786 (2000).
5. Boris V. Mill and Yury V. Pisarevsky, *Int. Proc. 2000 Frequency Control Symposium*, IEEE/EIA, Kansas City, 2000, p. 133.
6. И. М. Сильвестрова, Ю. В. Писаревский, Б. В. Миль, А. А. Каминский, ДАН СССР **283**, 575 (1985).
7. А. А. Kaminskii, E. L. Belokoneva, B. V. Mill et al., *Phys. Stat. Sol.* **A86**, 345 (1984).
8. О. А. Батурина, Б. Н. Гречушников, А. А. Каминский и др., *Кристаллография* **32**, 406 (1987).
9. *International Tables for Crystallography*, vol.C, Ed. A. J. C. Wilson, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, Boston, London, 1992, p.219.
10. V. Petricek, *Computing System SDS*, Ed C. Novak, Czech Academy of Sciences, Praha, 1994.
11. А. А. Каминский, Б. В. Миль, Е. Л. Белоконева и др., Изв. АН СССР **20**, 2058 (1984).
12. Т. С. Черная, Н. Н. Быданов, Л. А. Мурадян и др., *Кристаллография* **33**, 75 (1988).