

В- И D- МОДИФИКАЦИИ Yb_2O_3 : ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА

Зибров И.П., Филоненко В.П.

Институт физики высоких давлений им. Л. Ф. Верещагина РАН, Москва, Россия
zibrov@hppi.troitsk.ru

Введение

Первое систематическое изучение полиморфизма оксидов редкоземельных элементов было проведено Goldschmidt V. M. с соавторами [1]. В зависимости от размера редкой земли оксиды кристаллизуются в трех структурных типах, обозначенных Goldschmidt V. M. как А, В и С. При обычном давлении и температуре в гексагональной А-ячейке кристаллизуются оксиды La-Pm (П.Г. Р $\bar{3}m$, Z=1), в моноклинной В-ячейке - Sm-Gd(Tb) (П.Г. С 2/m, Z=6) и в кубической С-ячейке – (Tb)Dy-Lu (П.Г. I a3, Z=16). Наибольшей плотностью обладает моноклинная модификация. К настоящему времени опубликовано несколько десятков работ, посвященных изучению переходов между перечисленными модификациями в зависимости от температуры, а также определению термодинамических параметров этих фаз. Исследование поведения оксидов под давлением изучалось всего в нескольких работах, а под давлением и при температуре- всего в одной [2]. В этой систематической работе Hoekstra H. R. показал, что давление и температура стабилизируют В-модификацию, причем уже при $P > 4.0$ ГПа оксиды от Dy до Lu кристаллизуются в плотной моноклинной ячейке. Ранее [3] мы обнаружили, что при термобарической обработке С-Lu₂O₃ и С-Yb₂O₃ при $P=5$ ГПа и $T=1000$ С образуется не только В-модификация этих оксидов, но и неизвестная ранее тетрагональная модификация. Целью данной работы была расшифровка структуры этой модификации на примере Yb₂O₃, т.к. при обработке именно этого оксида удалось получить максимальное количество новой фазы.

Методика и результаты

Методика термобарической обработки материала в камерах «тороид» подробно описана в [4,5] (Рис.1а). Исходный порошок С-Yb₂O₃ (Рис.1б) предварительно прессовали в таблетки диаметром 5 мм и высотой 3÷4 мм. Для предотвращения химического взаимодействия образцы изолировали от графитового нагревателя тугоплавкой фольгой (Ta, W). После достижения давления в камере 5.0 ГПа, нагревали образец до $T=1000$ С и выдерживали в течение 3-5 мин., после чего образец охлаждали со скоростью 100 С/сек.. Извлеченные из камеры высокого давления образцы очищали механически от защитной фольги и подвергали рентгенофазовому анализу в Гинье-камере G670 (Huber, Германия) (Cu K_{α1} излучение).

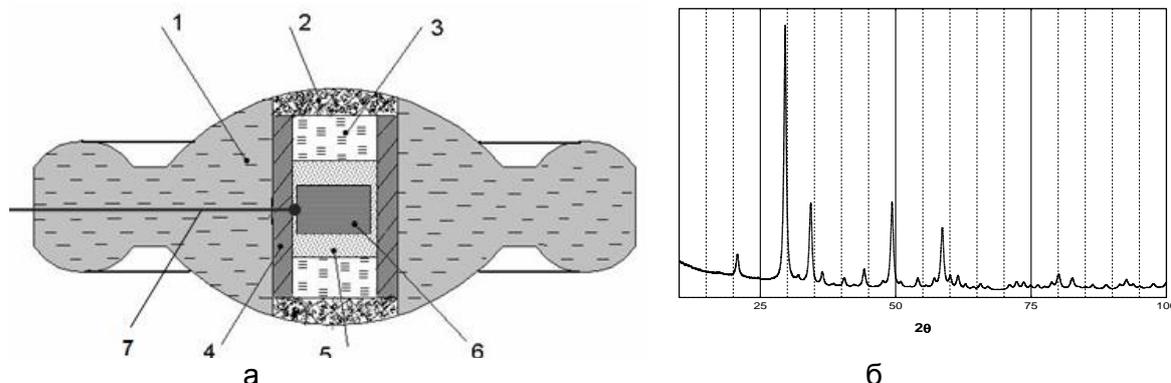


Рисунок 1 - а - схема ячейки высокого давления: 1- контейнер из литографского камня, 2 – крышки из смеси hBN и порошка графита, 3 – крышки из hBN, 4 – графитовый нагреватель, 5 – порошок hBN, 6 - образец, 7 – термопара; б – дифрактограмма исходного порошка С-Yb₂O₃.

Анализ дифрактограмм показал, что образцы двухфазные и состоят из В-фазы и новой тетрагональной модификации, названной нами D-Yb₂O₃ (рис.2). Для структурного анализа был выбран образец с максимальным содержанием D-фазы. При расшифровке структуры использовали метод проб и ошибок, т.к. присутствие В-модификации не позволяло использовать прямые методы. Различные модели проверяли с использованием полнопрофильного анализа (пакет программ GSAS [6,7]). Результаты уточнения корректной модели структуры D-Yb₂O₃, а также В-Yb₂O₃ представлены на Рис.2а и в Таблице 1. Атомные координаты и изотропные тепловые параметры для D- Yb₂O₃ представлены в Таблице 2.

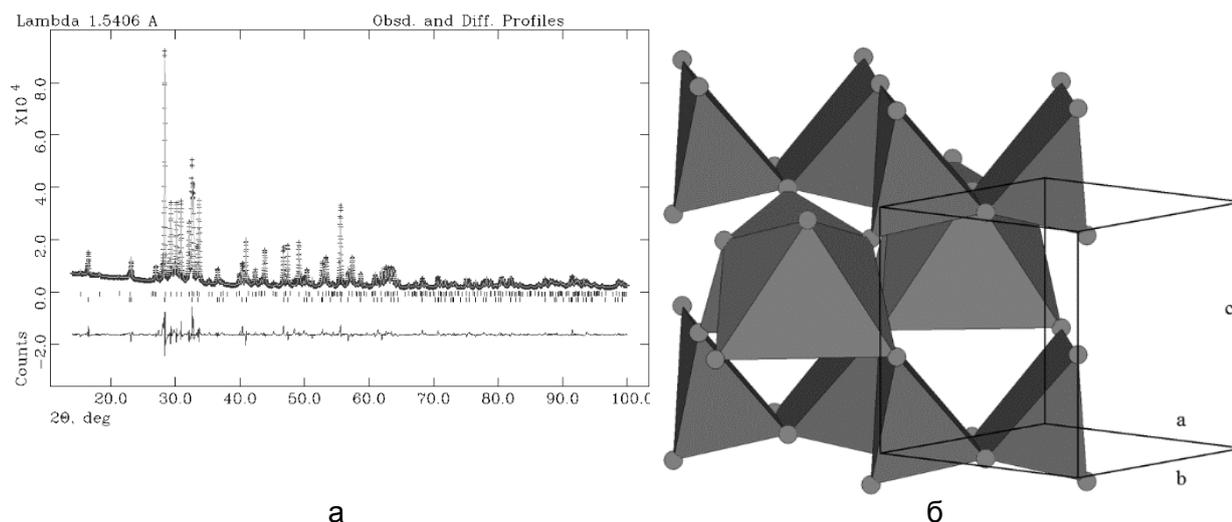


Рисунок 2 - Полнопрофильный анализ D-Yb₂O₃, В-Yb₂O₃ и структура D-Yb₂O₃.
 а - экспериментальные (+), рассчитанные (сплошная линия) и разница между экспериментальными и рассчитанными данными (нижняя кривая) рентгеновской дифракции. Позиции всех разрешенных брэгговских рефлексов показаны в виде рядов вертикальных маркеров: верхний ряд - В-Yb₂O₃, нижний ряд - D-Yb₂O₃; б - структура D-Yb₂O₃, состоящая из пирамид [YbO₅], соединенных ребрами попарно. Сферы в вершинах пирамид – атомы кислорода.

На рис.2б показана структура D-модификации. Координационным полиэдром иттербия является четырехугольная пирамида из атомов кислорода (к.ч. 5). Пирамиды связаны попарно общими ребрами основания. Эти пары связаны между собой вершинами. Пятерная координация в оксидах редких земель встречается впервые-обычными координационными числами являются 6, 7, 8. Это довольно необычный результат, но, плотность D-Yb₂O₃ (Таблица 1) ниже, чем плотность исходной С-фазы (9.21 г/см³) и, тем более В-модификации (Таблица 1), что не позволяет называть ее фазой высокого давления. Наиболее вероятно, она является низкотемпературной модификацией оксида иттербия.

Таблица 1 - Экспериментальные данные для D-Yb₂O₃ и B-Yb₂O₃.

Химическая формула	D-Yb ₂ O ₃	B-Yb ₂ O ₃
Молекулярный вес	394.08	394.08
Пространственная группа	P -4 21 m	C 2/m
a (Å)	5.49191(5)	13.7451(2)
b (Å)	5.49191(5)	3.43022(5)
c (Å)	5.34875(6)	8.4803(1)
β (°)		100.219(1)
V (Å ³)	161.324(2)	393.492(7)
Z	2	6
d-выч. (г/см ³)	8.162	10.058
Весовая доля в образце, %	38.21(6)	61.79(6)
Излучение	Cu Kα1	
Длина волны (Å)	1.5405981	
Дифрактометр	Imaging Plate Guinier Camera G670 , Huber	
Уточнение	GSAS	
RF	0.0756	0.0534
RP	0.0677	
RWP	0.0956	
Число уточняемых параметров	39	60

Таблица 2 - Атомные координаты, изотропные тепловые параметры U_{iso} (Å²) и занятости позиций для D-Yb₂O₃.

Атом	Site	OCC	x	y	z	U _{iso}
Yb	(4e)	1.0	0.2178(1)	0.7178(1)	0.7003(2)	0.0127(3)
O1	(4e)	1.0	0.298(1)	0.798(1)	0.072(1)	0.056(3)
O2	(2b)	1.0	0	0	0.5	0.056(3)

Литература

1. Goldschmidt V. M., Ulrich F., Barth T. *Norske. Videnskaps.-Akad. Skrifter, Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl.*, No. 5, 5-24, 1925.
2. Hoekstra H. R. *J. of Inorg. Chem.* **5**, 754-757, 1966.
3. Zibrov I.P., Filonenko V.P., Antanovich A.A. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies*, **7**, 267-274, 2013.
4. Zibrov I.P., Filonenko V.P., Werner P.-E., Marinder B.-O., Sundberg M. *J. of Solid State Chem.* **141**, 205-211, 1998.
5. Filonenko V.P., Zibrov I.P. *Inorganic Materials*, **37**, 9, 953-959, 2001.
6. Larson, A.C. and Von Dreele, R.B., *Los Alamos National Laboratory., Report LA-UR-86-748*, 1987.
7. B.H. Toby, *J. Appl. Cryst.* **34**, 210-213, 2001.