



Изследване на кристалната структура на монокристали от $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

У. Колб¹, Д. Нихтянова², Дж. Ли¹, Д. Ковачева³, Й. Николов³, В. Николов³

¹ Йоханес Гутенберг – Университет, Велдервез 11, 55099 Майнц, Германия, e-mail: kolb@uni-mainz.de

² Централна лаборатория по минералогия и кристалография, БАН, 1113 София;

e-mail: nihtianova@clmc.bas.bg

³ Институт по обща и неорганична химия, БАН, 1113 София

Настройващите се твърдофазни лазери имат широко приложение в медицински устройства, оптични комуникации, навигационни системи и др. Нови материали в тази област са нужни, тъй като има сериозни технологични проблеми за получаването на легирани монокристали с добро качество чрез израстването им от стопилка. Новото съединение $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ в системата $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$ е обещаващ лазерен материал поради неговата висока и непрекъсната прозрачност в близката инфрачервена област. За да се разберат и оптимизират тези свойства, кристалната му структура беше изследвана с прахова рентгенова дифрактометрия и трансмисионна електронна микроскопия (електронна дифракция и образи на високо разделяне).

Експеримент и методи на изследване

За първи път монокристали от $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ са получени чрез спонтанна кристализация ($T_{\text{крист}} = 715 \pm 2^\circ\text{C}$) от разтвор-стопилка със следния състав: $\text{Na}_2\text{O}=28 - 28.5 \text{ mol } \%$, $\text{Al}_2\text{O}_3=6.2 - 6.5 \text{ mol } \%$ и $\text{WO}_3=65.5 - 66 \text{ mol } \%$. Това съединение е инконгруентно стапящо се с температура на разлагане 775°C (Nikolov *et al.*, 2003). Кристалната структура на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ беше изучена с трансмисионна електронна микроскопия (Philips EM 420 при 120 kV и FEI Tecnai F30 ST при 300kV) и прахова рентгенова дифрактометрия на преминаване с CuK_α лъчение (Siemens D5000).

Резултати

Параметрите на елементарната клетка на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ бяха получени по метода на наклон в ТЕМ при използване на държач “наклон – ротация” при 120 kV (дифракция от избрана област) и държач “двоен

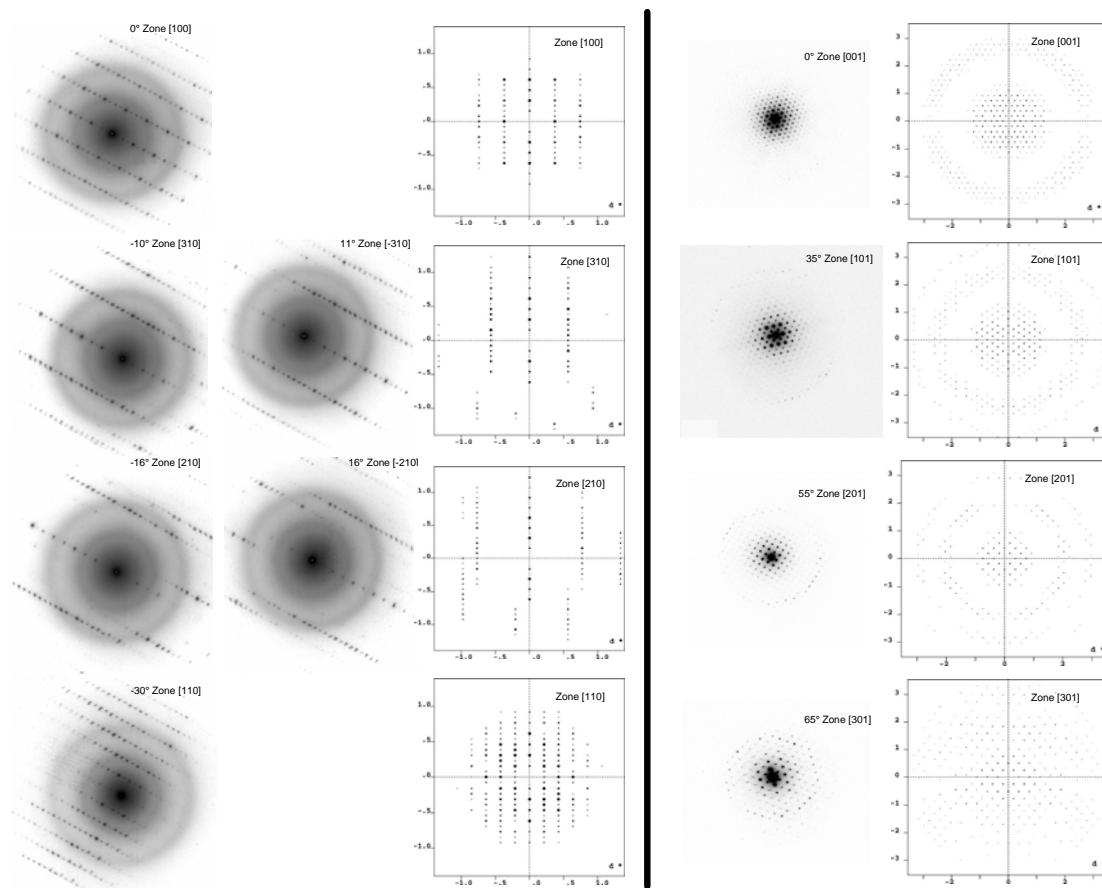
наклон – ротация” при 300 kV (наноdifракция) (Kolb *et al.*, 2003). Данните от електронната дифракция позволиха определянето на параметрите на елементарната клетка, както и пространствената група на това съединение: $\mathbf{a} = 9.68\text{\AA}$, $\mathbf{b} = 5.40\text{\AA}$, $\mathbf{c} = 13.10\text{\AA}$, $\beta = 90^\circ$, C2/c (фиг. 1). Те бяха уточнени с метода на Pawley чрез използване на резултатите от прахова рентгенова дифракция (фиг. 2), при което бяха получени следните параметри: $\mathbf{a} = 9.649\text{\AA}$, $\mathbf{b} = 5.386\text{\AA}$, $\mathbf{c} = 13.018\text{\AA}$, $\beta = 89.88^\circ$.

Въз основа на допускането, че структурата на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ е изоструктурна на известното съединение $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$ поради силното сходство на параметрите на елементарната клетка и пространствената група (Клевцова, 1975), беше построен начален структурен модел. След геометрична минимизация на модела, извършена чрез програмата CASTEP (Materials Studio, 2002), (вж. фиг. 3), бяха пресметнати плътностите на състоянията (DOS), показани на фиг. 4 и 5. Крайната структура се отличава с отмествания на кислорода приблизително на 0.2\AA от началния модел. Уточняването по метода на Rietveld, чрез използването на праховите рентгенови данни, води до по-силно изкривяване на WO_4 - тетраедър и до отместване на кислорода с около 0.6\AA .

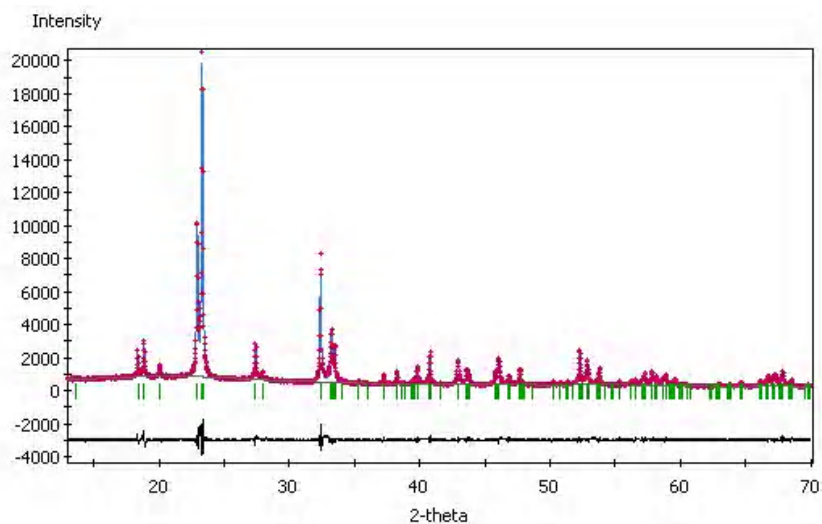
Сравнението на експерименталните интензитети, определени чрез програмата ELD (Hovmöller, 1993), с кинематично пресметнатите електроннодифракционни картини (вж. фиг. 1) доведе до стойности на фактора R в диапазона 30–40%, поради наличие на динамични ефекти.

Образи на високо разделяне могат да бъдат получени и за допълнителни зони, както са показани на фиг. 5 и потвърждават силното изкривяване на структурата специално по направление c.

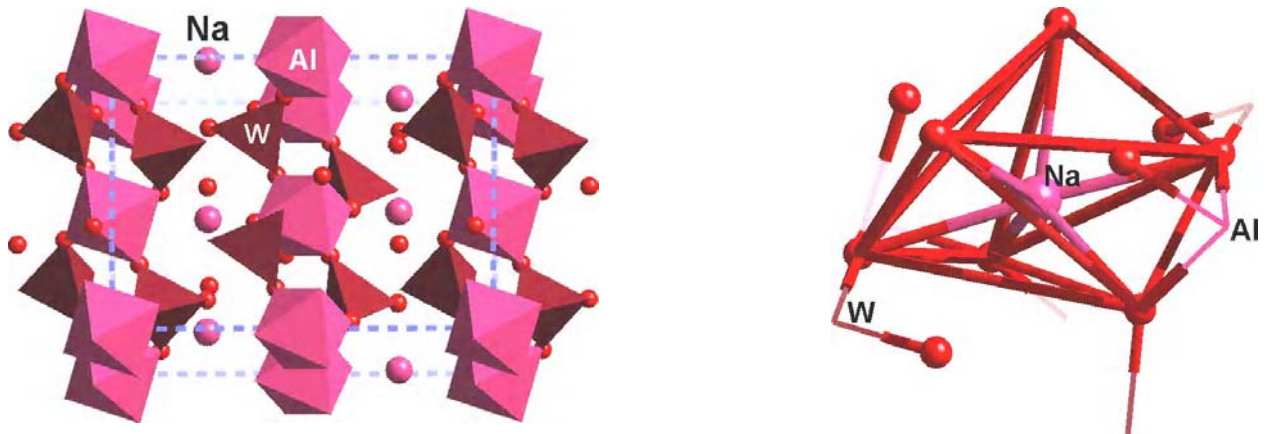
Легирането на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ с d-преходни метални



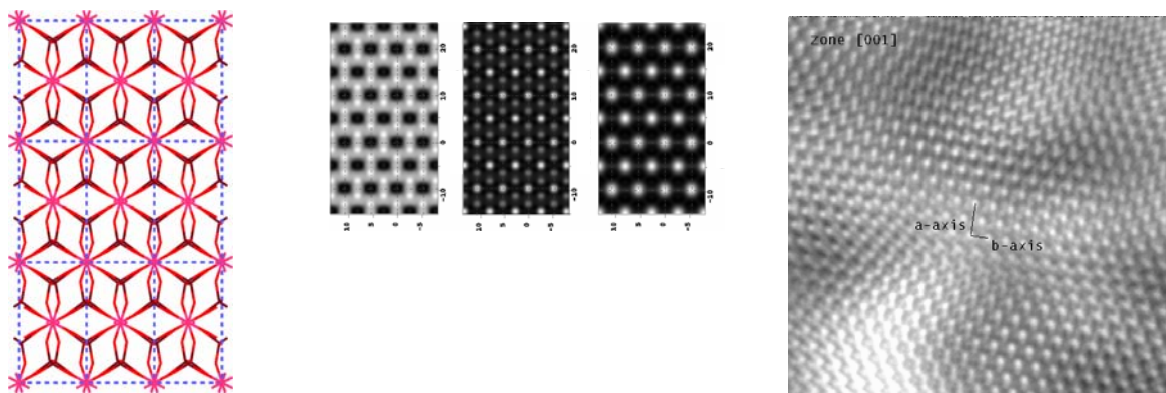
Фиг. 1. Наклоните бяха извършени от начална зона [100] около ос c^* при 120 kV (в ляво), водещи до зоните [110], [210], [-210], [310], [-310] и от зона [001] около ос b^* при 300 kV (в дясно), водещи до зони [101], [201], [301]. Кинематично изчислените дифракционни картини са дадени за сравнение. За тяхното изчисляване и построяването на структурния модел е използвана програмата Cerius 2.



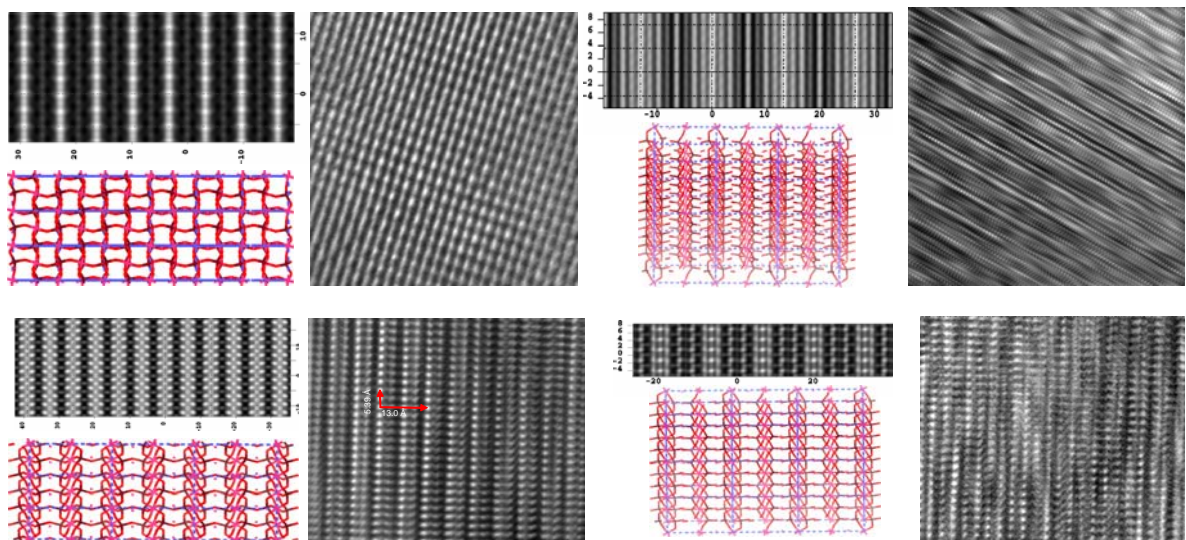
Фиг. 2. Експериментална и симулирана прахова рентгенова дифрактограма на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$. Pawley съвпадение: $R_{\text{wp}} = 6.88\%$, $U = 0.18261$, $V = 0.07872$, $W = 0.02005$, Профил: $NA = 1$, $NB = 0$, Нулево точково отместване = 0.00847. Rietveld уточняване: $R_{\text{wp}} = 9.66\%$, използвайки изотропен температурен фактор U за $W = 0.01$ и $O = 0.03 \text{ \AA}^3$. Изчисленията бяха извършени с програма Materials Studio (2002) чрез използването на Relex - модул.



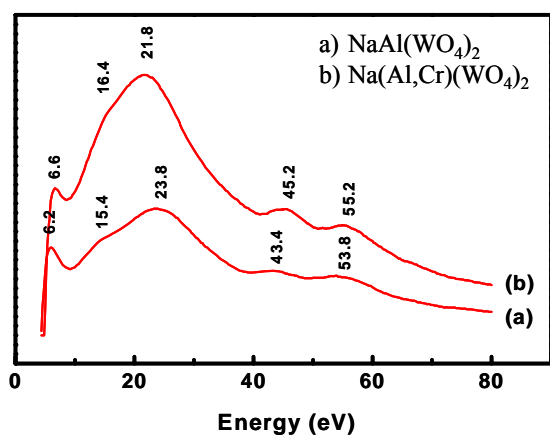
Фиг. 3. Структурна схема на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ (в ляво) и кислородна координация на Na (в дясно). Na е основно координиран от шест кислорода (2.37–2.69Å), а четири допълнителни кислорода лежат над равнините и изкривяват октаедъра (2.87–3.28Å).



Фиг. 4. Образ на високо разделяне за зона [001] на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$; структурна схема (в ляво), симулирани образи за различни дебелини [10, 30, 50 nm] (в средата) и експериментален образ (в дясно).



Фиг. 5. Експериментални и симулирани образи на високо разделяне заедно със съответния поглед за зона [101] (горе, в ляво), [100] (долу, в ляво), [120] (горе, в дясно) и [130] (долу, в дясно). Теоретичните образи бяха пресметнати за дебелина 30 nm с помощта на програмата Cerius 2.



Фиг. 6. EELS-спектри на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ и $\text{Na}(\text{Al,Cr})(\text{WO}_4)_2$. Пиковите могат да бъдат описани както следва: йонизационна енергия на Al-6.2 eV, йонизационна енергия на Na при рамо 15.4 eV, 23.8 eV O 2s, 43.4 eV W 4f_{3/2} и 53.8 eV W 4f_{1/2}.

йони като Cr (около 10 %) води до силно увеличаване на неговите нелинейно оптични свойства. Електронната дифракция и праховата рентгенова дифрактометрия не показваха структурни изменения при легираните монокристали. За да се изследват измененията в енергията на връзките беше изследвана областта от нискоелектронни енергийни загуби (0–150 eV), произхождаща от валентните зони и от възбудането на електрони от по-външни нива. От интензитетното съотношение между пика на нулевата енергийна загуба и плазмонния пик ($\lambda_p = 0.45$) беше определена дебелината на частичката (около 40 nm). След легирането на $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ с хром, при което се очаква последният да замества част от алуминия, по-високата електроотрицателност на хрома (Cr - 1.6 eV; Al - 1.5 eV) причи-

нява разширение на йонните диаметри на Al, Na и W, и свиване на йонния диаметър на O (фиг. 6). Следователно пиковите на Al, Na и W се отместват към по-високи енергии, докато кислородните пикове се появяват при по-ниски енергийни загуби (Yang *et al.*, 1995, Perdew *et al.*, 1996).

Заклучение

Представените в настоящата статия резултати показват, че електронната кристалография е мощен съвременен метод за изследване на кристалната структура на материали, за които не могат да бъдат синтезирани подходящи монокристали, позволяващи използването на монокристален рентгенов структурен анализ. За целта обаче е необходимо да се използват електронни микроскопи от най-ново поколение, като FEI Tecnai F30 ST.

Литература

- Nikolov, I., V. Nikolov, P. Peshev. 2003. Regions of phase crystallization and new double tungstates in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{WO}_3$. - *J. Alloys and compounds*, 351, 202-207.
- Kolb, U., G. Matveeva. 2003. Electron crystallography on polymorphic systems. - *Z. Krist.*, 218, 259-268.
- Cerius 2 version 4.2MS, Molecular modeling environment from *Accelrys Inc.*, 9685 Scranton Road, San Diego, CA 92121-3752, USA.
- Materials Studio. 2002. - *Accelrys Inc.*, San Diego
- Клевцова, П. Ф. 1975. Кристаллическая структура $\text{NaFe}(\text{MoO}_4)_2$. - *Доклады АН СССР*, 221, 6, 1322-1325.
- Hovmöller, S. 1993. ELD – a program system for extracting intensities from electron diffraction patterns. - *Ultramicroscopy*, 49, 147-158.
- Yang, Y. Y., R. F. Egerton. 1995. Tests of two alternative methods for measuring specimen thickness in a TEM. - *Micron*, 26, 1-5.
- Perdew, J. P., K. Burke, M. Ernzerhof. 1996. Generalized Gradient Approximation Made Simple. - *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865 – 3868.