

3-681

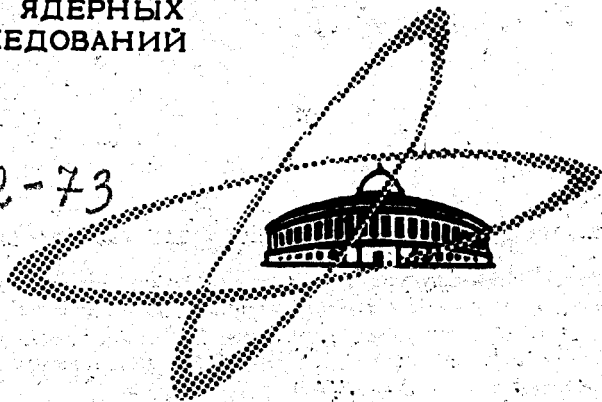
12/15 73

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна.

957/2-73

P14 - 6731



В.Б.Злоказов, Б.Н.Савенко, К.Хенниг

ЛАБОРАТОРИЯ НЕЙТРОННОЙ ФИЗИКИ

О СТРУКТУРЕ  $\text{PrF}_3$

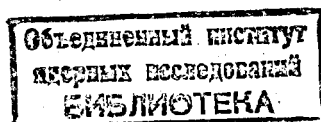
1972

P14 - 6731

В.Б.Злоказов, Б.Н.Савенко, К.Хенниг

О СТРУКТУРЕ  $\text{PrF}_3$

Направлено в журнал "Кристаллография"



## 1. Введение

Метод дифракции нейтронов на поликристаллах широко используется для исследования кристаллографической структуры твердых тел, так как нейтронная дифракция существенно дополняет дифракцию рентгеновских лучей, в частности, при определении положения легких атомов в присутствии тяжелых. На стационарных реакторах такие исследования проводятся с использованием монохроматического нейтронного пучка и измерением углового распределения рассеянных образцом нейтронов. В случае импульсного реактора нейтронограмма может быть получена с "белым" падающим пучком тепловых нейтронов путем измерения по времени пролета энергетического спектра нейтронов, рассеянных на какой-нибудь один заданный угол. Такой метод был применен нами для исследования структуры соединения  $PtF_3$ , имеющиеся данные о которой достаточно противоречивы.

Трехфтористые соединения редкоземельных элементов от  $La$  до  $Pt$  имеют, по-видимому, одинаковую структуру /1/. Исследование фторидов  $LaF_3$  и  $CeF_3$  было предпринято Офтедалом /2,3/. На основании своих рентгеноструктурных данных он предложил гексагональную структуру  $D_{6h}^3$  ( $P6_3/mcm$ ) с шестью молекулами  $RF_3$  в элементарной ячейке /  $R$  - редкоземельный элемент / /рис. 1/. В этой структуре шесть атомов  $La$  лежат в двух плоскостях, образуя два равносторонних треугольника, повернутых друг относительно друга на  $60^\circ$  с расстоянием  $c/2$  между плоскостями. Точечная симметрия атомов  $La$  в этой структуре -  $C_{2v}$ . Атомы фтора занимают три различных положения -  $F1$ ,  $F2$ ,  $F3$ . Два атома  $F3$  расположены в центрах треугольников, образованных атомами  $La$ . На каждой из шести ( $ac$ ) плоскостей лежат два атома  $F1$ . Они расположены на расстоянии  $0,325c$  выше и ниже атомов  $La$ , но атомы  $La$  смещены в плоскостях ( $ac$ ) от линии, соединяющей два атома  $F1$  на  $0,05A^\circ$ . Два иона  $F2$  лежат в  $La$ -плоскостях.

Шлигер на основании полученных им данных решил, что структура  $LaF_3$  - гексагональная, но с пространственной группой

$D_{6h}^4 (P6_3/mmc)$  с двумя молекулами  $FaF_3$  в элементарной

ячейке <sup>/3/</sup>. Отличие между этой и предполагавшейся ранее структурами состоит только в том, что  $La$ -ионы лежат на одной прямой с  $F1$  и точечная структура атомов  $La-D_{3h}$ .

Из исследований рентгеновскими лучами чистых кристаллов  $LaF_3$ , проведенных Залкиным и др. <sup>/4/</sup> независимо от них - Мансманом <sup>/5/</sup>, следует структура  $D_{3d}^4 (P3\bar{c}1)$ , обладающая тригональной симметрией с гексагональной элементарной ячейкой /рис. 2/. Различия между  $D_{3d}^4$  и  $D_{6h}^3$  незначительны. Атомы  $La$  находятся почти на тех же самых местах, но точечная симметрия их -  $C_2$ . Ионы  $F3$  - на тех же местах, что и в структуре  $D_{6h}^3$ , но двенадцать атомов  $F1$  смещены на  $O, O3 \text{ \AA}$  в сторону от  $(ac)$  плоскостей, а четыре атома  $F2$  расположены на  $O,46c$  выше и ниже  $La$ -плоскостей.

На основании исследований  $^{139}La$  в  $LaF_3$  с помощью ЯМР Андерссон и Проктор <sup>/6/</sup>, комбинируя свою информацию с положениями ионов  $La$ , определенными рентгеновскими лучами, предложили  $C_{6v}^3 (P6_3cm)$  пространственную группу с шестью молекулами  $RF_3$  в элементарной ячейке /рис. 3/. Такую же структуру предлагают Ранго и др. <sup>/7/</sup> из измерения нейтронной дифракции на  $LaF_3$ . Эта структура также имеет небольшие отклонения от  $D_{6h}^3$ . Атомы  $F1$  сдвигаются в  $(ac)$  плоскостях, шесть  $F1$  атомов по направлению к  $F3$  и другие шесть  $F1'$  атомов - от  $F3$  на неодинаковые расстояния. Расстояние  $F1-La-F1'$  изменяется до  $O,663c$ . Точечная симметрия атомов  $La-C_s$ . В дальнейшем авторы работы <sup>/6/</sup> в своем дополнении к ней <sup>/8/</sup> оказались от структуры  $C_{6v}^3$  в пользу  $D_{3d}^4$ .

Шарма в своем исследовании ЭПР  $Gd^{3+}$  в  $RF_3$  монокристаллах ( $R=Ce, Pr, Nd$ ) склоняется к структуре  $C_{6v}^3$  <sup>/9/</sup>.

Как видно из всего вышесказанного, в вопросе о структуре  $LaF_3$  в настоящее время нет единого мнения. Так как для изучения структуры  $PrF_3$  нейтроны подходят лучше, чем рентгеновские лучи /ввиду большой разницы в атомных номерах отношение амплитуд рассеяния рентгеновских лучей на  $Pr$  и  $F \sim 10$ , в то время как для нейтронов это отношение  $\sim 1/$ , и о прямых измерениях структуры  $PrF_3$ , которую необходимо знать при изучении неупругого парамагнитного рассеяния нейтронов на  $Pr^{3+}$  <sup>/10/</sup>, нам ничего не извест-

но, мы провели исследование кристаллографической структуры  $PrF_3$  при помощи нейтронной дифракции.

## 2. Эксперимент

Измерения упругого рассеяния нейтронов проводились на импульсном реакторе ИБР-30 в Дубне. Схема установки аналогична описанной в работе /11/ и приведена на рис. 4. Вплотную к активной зоне 1 реактора помещен замедлитель 2. 3 - стена реакторного зала. Пучок нейтронов проходил через ряд коллиматоров 5 с внутренним  $\phi$  20 см, помещенных в вакуумный нейтронотвод 4, и рассеивался на образце 7. 6 - лист кадмия толщиной 1 мм.

Образец - порошок  $PrF_3$  в контейнере из тонкой Al фольги /толщиной 0,1 мм/ размером  $10 \times 13 \times 0,3$  см<sup>3</sup>, размер зерна  $\sim 0,01$  мм.

Рассеянный пучок нейтронов проходил через коллиматор соллеровского типа 8, установленный под углом  $2\theta = 90^\circ$  к направлению прямого пучка /угол расхождения коллиматора  $35'$ , окно  $10 \times 11$  см<sup>2</sup>, длина 1 м/ и регистрировался батареей II из  $BF_3$  счетчиков. Детектор был окружен водяной /с  $H_2O$ / защитой 10, кадмием 6 и дополнительной защитой 9 из парафина с  $V_4C$ .

Расстояние  $L_1$  от активной зоны до образца - 31 м,  $L_2$  от образца до детектора - 1,25 м.

Импульсы от счетчика после усиления и формирования подавались на многоканальный временной анализатор /число каналов - 2048/.

На рис. 5 приведен спектр нейтронов, рассеянных на  $PrF_3$  под углом  $2\theta = 90^\circ$  /  $\theta$  - угол Брэгга/.  $I$  - число отсчетов /деленное на 100/ в канале анализатора шириной 32 мксек,  $N$  - номер канала,  $\lambda$  - соответствующая длина волны нейтрона в ангстремах. Нейтронограмма снята за 24 часа при температуре  $20^\circ C$ .

## 3. Результаты и обсуждения

Экспериментальные данные обрабатывались по формуле интегральной интенсивности дифракционных максимумов, выведенной в работе /12/:

$$E_{hkl}(\lambda) = c \cdot [\lambda^4 J_{\lambda} jF^2]_{hkl}, \quad /1/$$

где  $c$  - постоянная,  $\lambda$  - длина волны,  $J_{\lambda}$  - интенсивность падающего пучка нейтронов реактора на единичный интервал длин волн,  $j$  - фактор повторяемости,  $F^2$  - структурный фактор.

В использованном здесь методе рассеяния "белого" пучка нейтронов на порошковом образце требуется вводить поправки на эффективность детектора и поглощение в образце. Поправка на эффективность детектора введена в форму реакторного спектра, которая измерялась по рассеянию на ванадии, на плексигласе и в прямом пучке с помощью камеры деления. На основании этих измерений была построена аналитическая функция формы реакторного спектра. Поглощение в образце было рассчитано по формуле из работы /13/ :

$$I = I_0 \frac{\sin \theta}{d \cdot \Sigma(\lambda)} \{1 - \exp[-2 \Sigma(\lambda) d / \sin \theta]\}, \quad /2/$$

где  $I$  и  $I_0$  - интенсивности брэгговских максимумов с поглощением и без него,  $d$  - толщина образца,  $\Sigma(\lambda)$  - сечение поглощения нейтронов, зависящее от  $\lambda$ . Фон проводился по точкам между брэгговскими максимумами с помощью дисплея на ЭВМ БЭСМ-4. Интегральная интенсивность /площадь под пиками/ определялась при помощи подпрограммы МНК на БЭСМ-4 /см. приложение/.

Найденные из опыта  $jF_{\Sigma}^2$ , расчетные  $jF_p^2$  и стандартный коэффициент расхождения  $R$  приведены в таблице 1.

$$R = \frac{\sum_{hkl} |jF_{\Sigma}^2 - jF_p^2|}{\sum_{hkl} jF_p^2}, \quad /3/$$

Амплитуды рассеяния нейтронов на  $P$  и  $F$  взяты из /14/. Размеры элементарной ячейки - из /9/. Относительные координаты атомов в элементарной ячейке для пространственных групп  $D_{3d}^4(I)$ ,  $D_{3d}^4(II)$ ,  $D_{6h}^3$  и  $C_{6v}^3$  взяты соответственно из работ /2,4,5,6/. Нормировка экспериментальных и расчетных структурных факторов /определение постоянной  $c$  в формуле /1// проводилась по интенсивности отражения /113/.

При обработке экспериментальных данных на основании таблицы 1 строились вспомогательные графики. На них по оси абсцисс откладывались положения пиков, по оси ординат - расчетные и экспериментальные  $jF^2$ . Затем точки  $jF^2$  для каждой пространственной группы соединялись между собой - получалась ломанная линия /то же самое проделывалось с  $jF^2$  /. Ломаные линии в случае идеального совпадения расчетных и экспериментальных данных должны быть строго параллельны друг другу /совпадать после нормировки/. Наилучшее совпадение ломаных линий и минимальный коэффициент расхождения /см. таблицу 1/ наблюдаются для пространственной группы  $D_{3d}^4$  ( $p3\bar{c}1$ ) со следующими относительными координатами /4/ :

$$Pr \quad (x, 0, 0; 0, x, 0; \bar{x}, \bar{x}, 0; \bar{x}, 0, \frac{1}{2}; 0, \bar{x}, \frac{1}{2}; x, x, \frac{1}{2})$$

$$x = 0,3401 \pm 0,0005$$

$$F1 \quad \pm (x, y, z; \bar{y}, x-y, z; y-x, \bar{x}, z; \bar{y}, \bar{x}, \frac{1}{2} + z;$$

$$x, x-y, \frac{1}{2} + z; y-x, y, \frac{1}{2} + z)$$

$$x = 0,312 \pm 0,002$$

$$y = -0,055 \pm 0,002$$

$$z = 0,331 \pm 0,002$$

$$F2 \quad \pm (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2} + z)$$

$$z = 0,063 \pm 0,002$$

$$F3 \quad (0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2})$$

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить Р.П. Озерова за научную консультацию и Ю.М. Останевича за полезные дискуссии.

## Приложение

Для аппроксимации экспериментального спектра используется выражение

$$f(x) = \sum_{i=1}^n \phi_i(x) + F(x), \quad i = 1, \dots, n;$$

где  $f(x)$  - теоретический спектр,  $\phi_i(x)$  - функция  $i$ -ого максимума,  $F(x)$  - фон,  $x$  - номер канала анализатора.

В качестве  $\phi(x)$  в данной работе берется выражение

$$\phi_i(x) = A_i \exp[-2(x - N_i)^2 / \Gamma_i^2],$$

где  $A_i$  - амплитуда,  $N_i$  - положение,  $\Gamma_i$  - ширина максимума.  $\phi_i(x)$  может быть также выбрано в виде

$$\phi_i(x) = A_i / [1 + 4(x - N_i)^2 / \Gamma_i^2].$$

Фон строится по формуле:

$$F(x) = ax^2 \exp(-x^2/s) + bx + c + d/x,$$

где  $a$ ,  $s$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  - параметры фоновой кривой.

Аппроксимация осуществляется методом наименьших квадратов. Допускается фиксация значения любого параметра, а также пропорциональная зависимость между параметрами.

Найденные в результате МНК - процедуры значения параметров и их ошибки выдаются на печать. Также вычисляются величины

$$S_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i(x) dx$$

/площади под пиками/ и их ошибки и выдаются на печать.

Для ввода исходной информации, вывода полученной информации и управления процессом аппроксимации используются дисплей и ориентированное на его использование математическое обеспечение. Дисплей позволяет визуально контролировать процесс обработки информации. Общение с ЭВМ при этом является двусторонним и осуществляется с помощью манипуляций световым карандашом и операций с цифровой клавиатурой дисплея. Последовательность действий следующая:



1. На экране дисплея высвечивается участок исходного экспериментального спектра /рис. 6/.

2. Пользователь размечает световым карандашом интересующие его части спектра на экране, набирает на клавиатуре значения некоторых управляющих параметров и, указав световым карандашом на высвечиваемые управляющие символы /рис. 6/, тем самым отдает приказ запустить в ЭВМ МНК - процедуру в том или ином режиме.

3. Процесс аппроксимации сопровождается выдачей на экран графика найденного теоретического спектра и сопутствующей процессу цифровой информации для контроля.

4. Если пользователь удовлетворен результатами счета, он отдает приказ ЭВМ /с помощью светового карандаша/ выдать найденную информацию на печать; иначе он может продолжать процесс счета дальше, или, изменив условия, начать вычисления заново.

Программы рассчитаны на ЭВМ БЭСМ-4. При своей работе используются 2 куба МОЗУ и не менее 3 секций. МБ. Одновременно могут обрабатываться до 9 пиков /250-300 точек/. В случае хороших условий среднее время счета 10-15 мин.

#### *Литература*

1. D.Brown. Halides of the Lantanides and Actinides, Wiley, London, 1968, p. 86.
2. I.Oftedal. Z.Physik.Chem. (Leipzig), 5, 272 (1929); 13, 190 (1931).
3. K.Schlyter. Arkiv Kemi., 5, 73 (1952).
4. A.Zaikin, D.H.Templeton and T.E.Hopkins. Inorg.Chem., 5, 1466 (1966).
5. M.Mansmann. Z.Anorg.Allgem.Chem., 331, 98 (1964); Z.Krist., 122, 375 (1965).
6. L.O.Andersson and W.G.Proctor, Z.Krist., 127, 366 (1968).
7. C. de Rango, G.Tsoucaris et Ch. Zelwer. Compt.Rend., 263C, 64 (1966).
8. L.O.Andersson and W.G.Proctor. Z.Krist., 127, 386 (1968).
9. V.K.Sharma. J.Chem.Phys., 54, 496 (1971).
10. K.Feldmann, K.Hennig, I.Natkaniec, B.N.Sawenko and K.Tempelhoff. phy.stat.sol. (b), 45, K105 (1971).
11. И.Сосновска, Е.Сосновски, С.Б.Киселев, Р.П.Озеров. *Препринт ОИЯИ, Р-1909, Дубна, 1964.*
12. В.Buras. Nucleonika, 8, 259 (1963).
13. А.С.Даревский, Т.А.Мачехина, С.Небыванец, И.Сосновска, Е.Сосновски. *Препринт ОИЯИ, 2411, Дубна, 1965.*
14. G.Bacon. Neutron Diffraction, 2nd Edition, Oxford, Clarendon Press, 1962.

Рукопись поступила в издательский отдел  
21 сентября 1972 года.

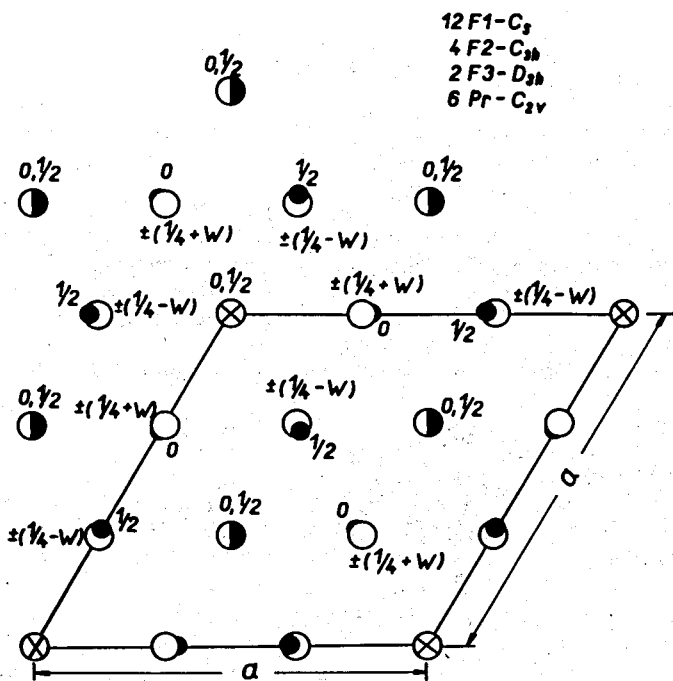
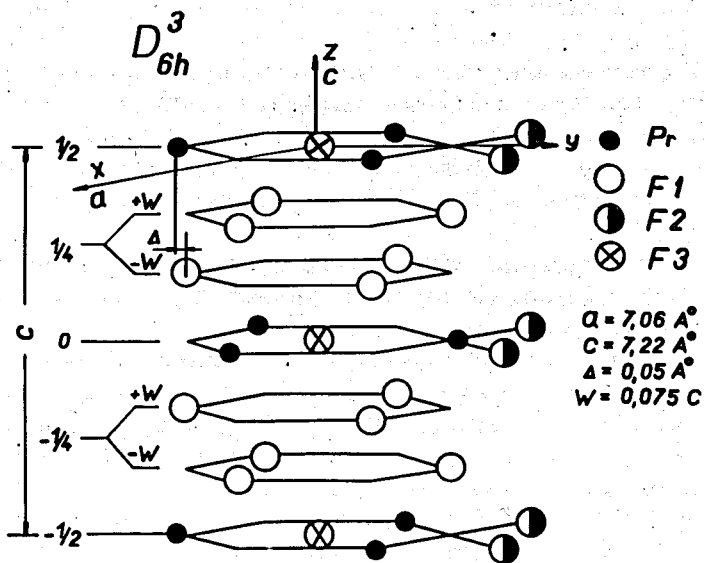


Рис. 1.  $D_{6h}^3$  структура  $PrF_3$  в пространстве и проекция частиц на плоскость, перпендикулярную кристаллической  $c$  оси и проходящую через половину  $Pr$  ионов.

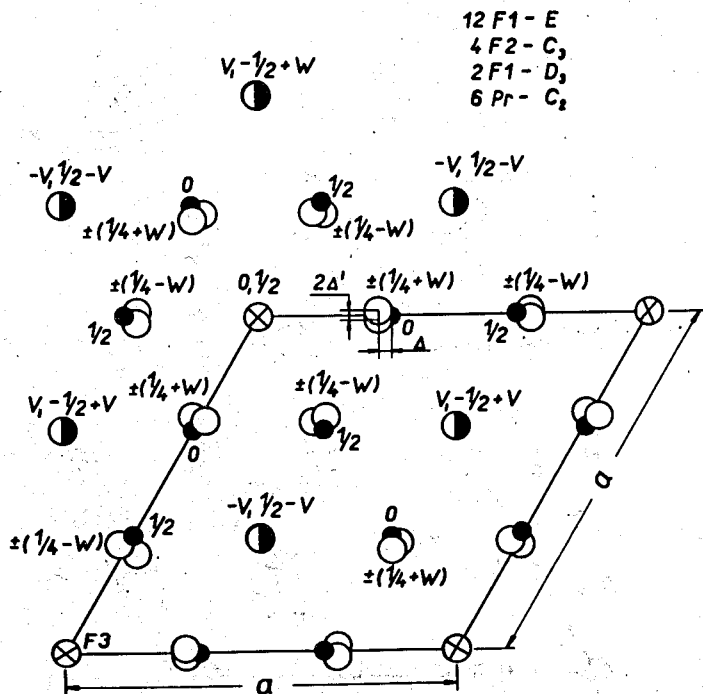
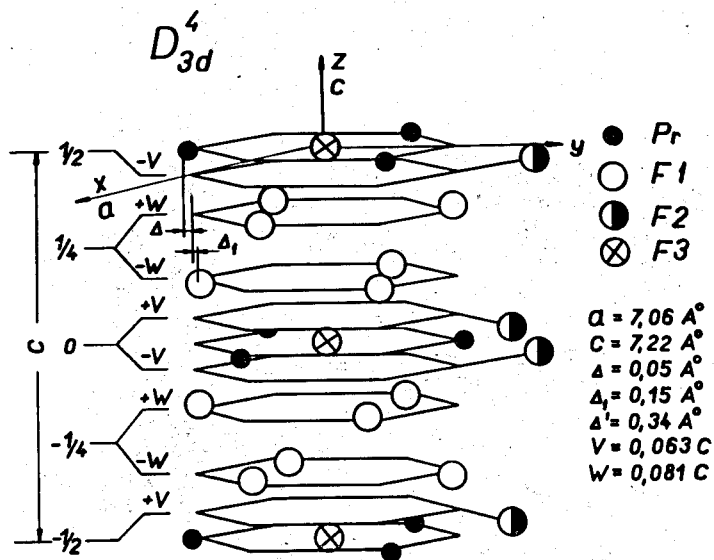


Рис. 2.  $D_{3d}^4$  структура  $PrF_3$  в пространстве и проекция частиц на плоскость, перпендикулярную кристаллической с оси и проходящую через половину Pr ионов.

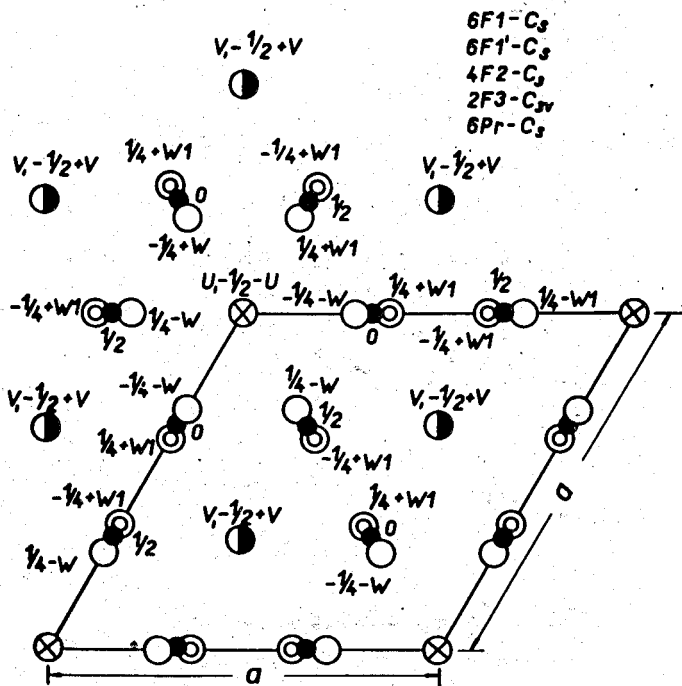
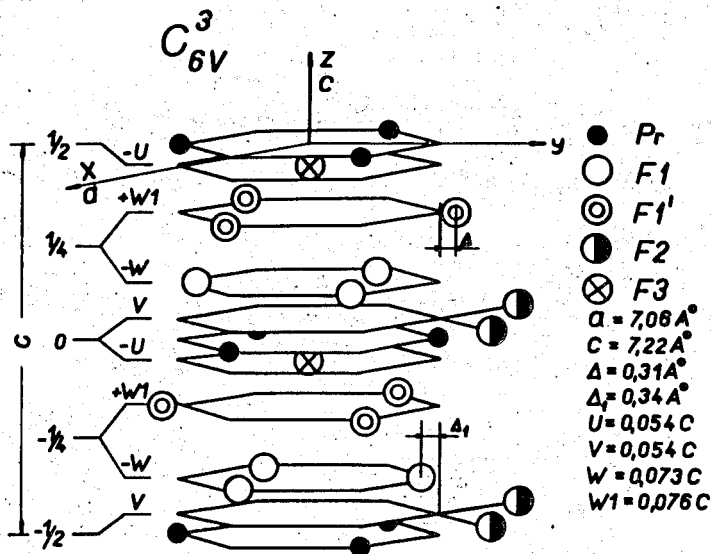


Рис. 3.  $C_{6V}^3$  структура  $PrF_3$  в пространстве и проекция частиц на плоскость, перпендикулярную кристаллической  $z$  оси и проходящую через половину  $Pr$  ионов.

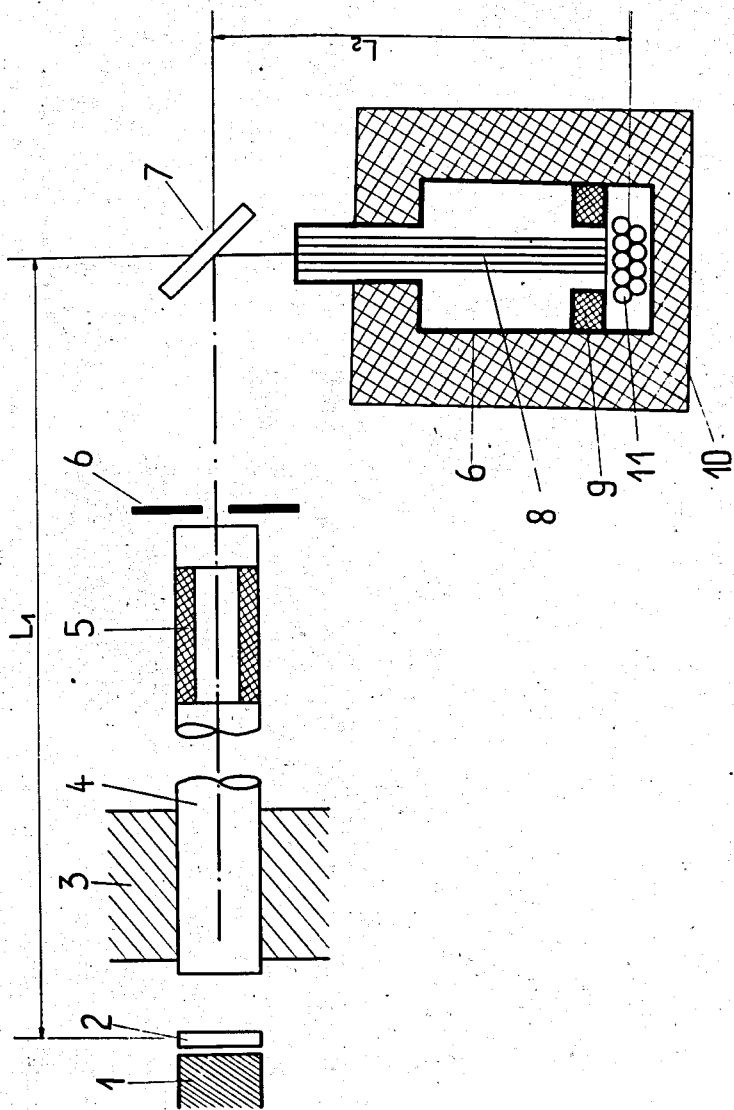


Рис. 4. Схема экспериментальной установки.

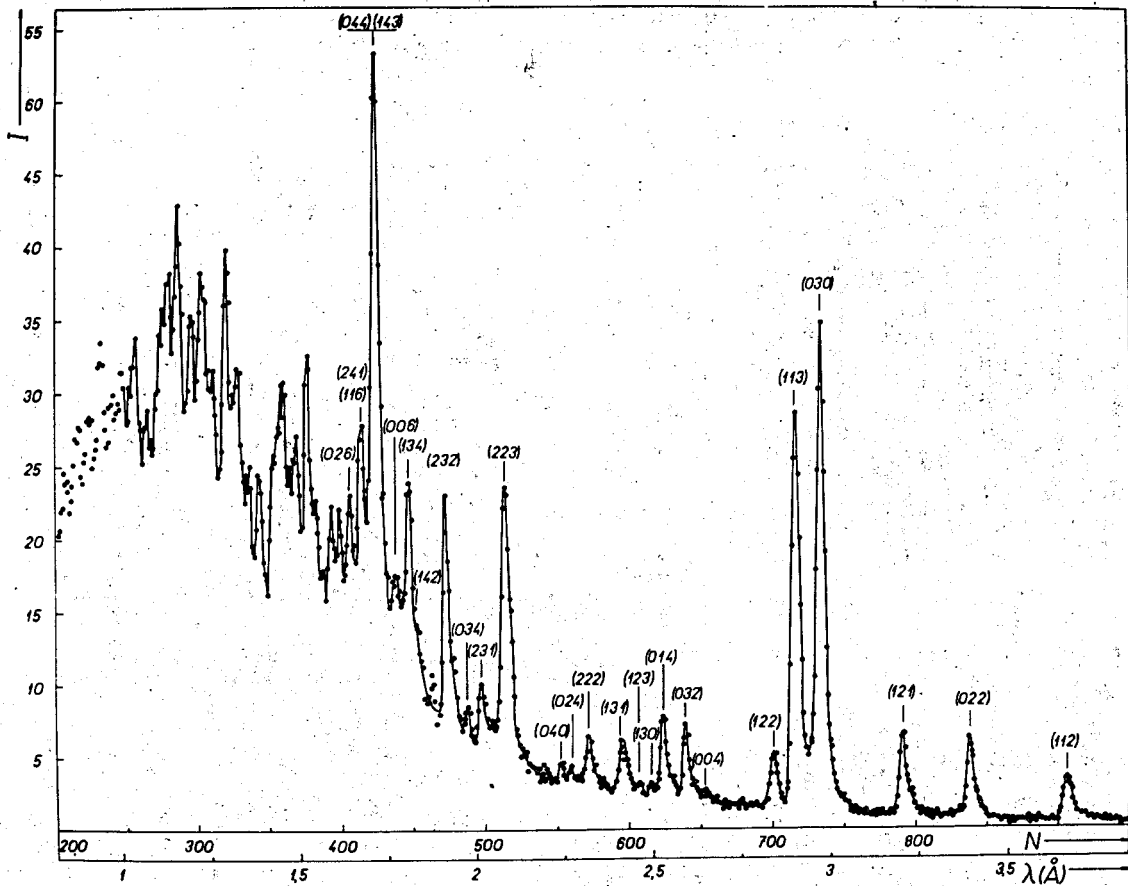


Рис. 5. Нейтронограмма  $\text{PrF}_3$ .

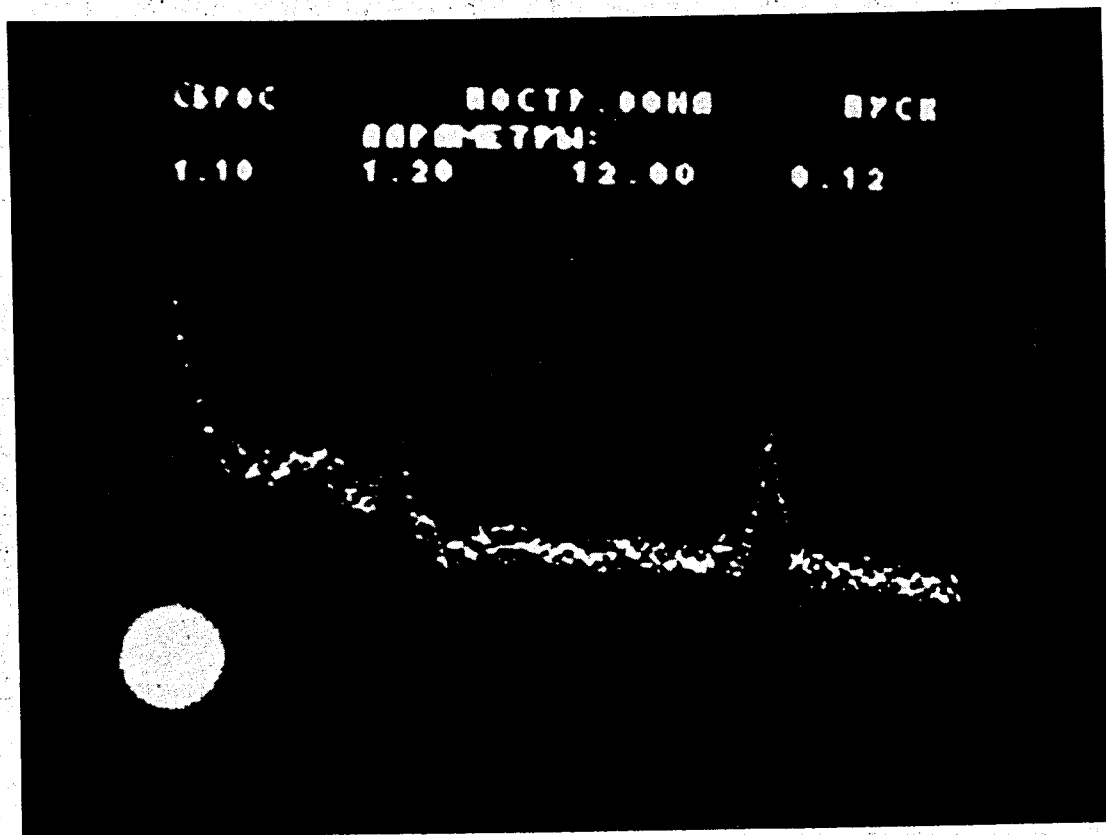


Рис. 6. Участок исходного экспериментального спектра на экране дисплея.

Таблица I

| hke          | $f F_p^2$     |                |            |            | $f F_s^2$        |
|--------------|---------------|----------------|------------|------------|------------------|
|              | $D_{3d}^4(I)$ | $D_{3d}^4(II)$ | $D_{6n}^3$ | $C_{6v}^3$ |                  |
| { 022<br>202 | 117,5         | 142,2          | 13,1       | 196,3      | 119,2 $\pm$ 5,6  |
| { I2I<br>2II | 136,3         | 184,9          | 9,0        | 259,3      | 125,9 $\pm$ 5,9  |
| { 030<br>300 | 705,7         | 664,8          | 840        | 730,4      | 745,9 $\pm$ 12,9 |
| I13          | 672,9         | 672,9          | 672,9      | 672,9      | 672,9 $\pm$ 11,5 |
| { I22<br>2I2 | 87,8          | 112,7          | 38,1       | 132,5      | 75,6 $\pm$ 5,5   |
| { 032<br>302 | 86,3          | 104,2          | 89,7       | 141,5      | 69,6 $\pm$ 5,7   |
| { 0I4<br>I04 | 119,2         | 142,2          | 2,1        | 225,7      | 96,2 $\pm$ 6,4   |
| { I3I<br>3II | 91,5          | 97,5           | 31,1       | 200,6      | 74,1 $\pm$ 6,9   |
| R%           | 6,0           | 14,2           | 30,2       | 23,9       |                  |