

Л. М. ЛИТЯГИНА, М. Ф. КАЧАН, С. С. КАБАЛКИНА,
академик Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН

ФЛЮОРИТОВЫЕ И ФЛЮОРИТОПОДОБНЫЕ МОДИФИКАЦИИ
НА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ MnF_2 , ZnF_2 И CoF_2

Известно, что MnF_2 , ZnF_2 , CoF_2 и NiF_2 , кристаллизующиеся при нормальных условиях в структурном типе рутила, проявляют склонность к полиморфизму при высоком давлении (¹⁻⁴). Наиболее полно изучен полиморфизм MnF_2 , для которого построена фазовая диаграмма на основе рентгенографических данных, полученных в интервале давлений 0–100 кбар и температур 25–450° С (³). Согласно этой диаграмме, изотермическое сжатие фтористого марганца при температурах выше 200° приводит к ряду фазовых переходов с изменением типа структуры в последовательности: рутил → флюорит → искаженный флюорит.

В данной работе была предпринята попытка экспериментально обнаружить в MnF_2 переход из структурного типа рутила в тип флюорита при атмосферном давлении и высокой температуре. Экстраполяция фазовой границы рутил → флюорит на T – P -диаграмме этого вещества показывает, что подобный переход должен наблюдаться при температурах выше 740° (³). Рентгеноструктурное исследование фтористого марганца проводилось на дифрактометре ДРОН-1 с использованием высокотемпературной приставки РКВТ-1200, предназначенной для анализа поликристаллических образцов в диапазоне температур 25–1200°. Рентгеновская съемка при высокой температуре осуществлялась в атмосфере инертного газа гелия или аргона на излучении MoK_{α} и FeK_{α} . Выпускаемый промышленностью газ очищался пропусканием через раскаленную до 800° титановую стружку. Для дегазации исследуемого вещества проводили откачку камеры при 200° до $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Несмотря на принятые меры предосторожности, не удалось полностью предотвратить окисление MnF_2 . Исследуемый образец помещался в кювету, изготовленную из графита, более устойчивую к действию газообразного фтора, выделяемого при разложении MnF_2 , чем стандартные кюветы из молибдена. Температура в камере изменилась Pt/Pt–Rh термопарой и поддерживалась с точностью $\pm 1\%$.

Были получены дифрактограммы фтористого марганца в диапазоне температур от комнатной почти до температуры плавления, равной 892°. Кроме линий исходной рутиловой модификации MnF_2 I и окиси MnO при $T \geq 750^{\circ}$ на дифрактограммах появлялись линии, характерные для флюоритовой модификации MnF_2 V. Экспериментальные данные нанесены на фазовую диаграмму MnF_2 (рис. 1). Согласно рентгенографическим данным при 850° (табл. 1) параметр элементарной ячейки этой фазы $a = 5,345 \pm 0,007$ Å. При тех же условиях параметры ячейки рутиловой фазы MnF_2 I равны: $a = 4,92 \pm 0,01$ Å и $c = 3,38 \pm 0,01$ Å; скачок объема при фазовом переходе MnF_2 I – V составляет $\sim 6,7\%$. Таким образом, экспериментально показано, что фазовая граница рутил – флюорит представляет собой прямую линию с наклоном $dp/dT = -62$ бар/град. В пределах точности измерений уменьшение объема при фазовом переходе вдоль линии превращения остается равным $\Delta V = 1,66 \pm 0,03$ см³/моль; измерение энтропии, вычисленное по уравнению Клаузиуса – Клайперона, $\Delta S_{I-V} = 2,4 - 2,5$ кал/моль·град.

Известно, что при комнатной температуре и давлении выше 100 кбар ZnF_2 , CoF_2 и NiF_2 испытывают полиморфный переход 1-го рода из рутило-

вой модификации (I) в псевдокубическую фазу (II) ⁽⁴⁾. Кроме того, при $p \approx 70$ кбар и 300° обнаружена флюоритовая модификация ZnF_2 ⁽²⁾.

В данной работе проведено рентгеноструктурное исследование фторидов цинка, кобальта и никеля в интервале давлений 0–100 кбар и температур 25 – 400° с использованием высокотемпературной рентгеновской ка-

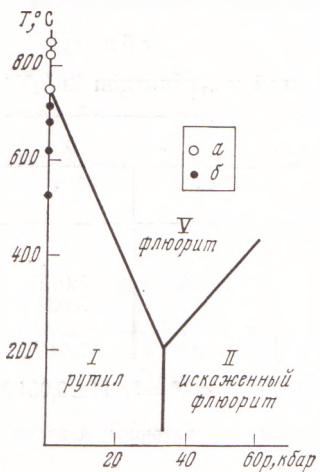


Рис. 1

Рис. 1. Фазовая диаграмма MnF_2 ⁽³⁾. Нанесены экспериментальные точки, полученные в данной работе: а – смесь фаз рутила и флюорита, б – рутиловая фаза

Рис. 2. Фазовая диаграмма ZnF_2 . а – рутил, б – флюорит, в – искаженный флюорит, г – рутил+искаженный флюорит

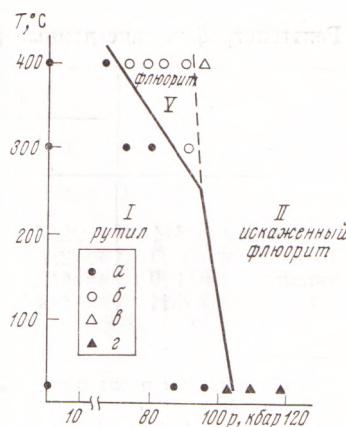


Рис. 2

меры высокого давления ⁽²⁾. Определение давления проводилось по средней градиуровочной кривой, построенной по измерению сжимаемости NaCl рентгенографическим методом ⁽⁵⁾. При изотермическом сжатии обнаружен полиморфный переход 1-го рода с изменением типа структуры рутил→флюорит при температурах 300 – 400° для ZnF_2 и 300 – 350° в случае CoF_2 (табл. 2 и 3). Как показали измерения двухфазных снимков (рутил+флюорит), скачок объема при фазовом переходе составляет $\sim 7\%$. При различных давлениях 70 – 90 кбар были зафиксированы значения параметра флюоритовой фазы для ZnF_2 от $5,00$ до $4,92 \text{ \AA}$ и для CoF_2 от $4,98$ до $4,92 \text{ \AA}$. Флюоритовая фаза фторидов цинка и кобальта продолжает существовать после отключения нагрева при комнатной температуре и остаточном давлении (табл. 2). При снижении давления до атмосферного в ZnF_2 образуется фаза типа $\alpha\text{-PbO}_2$ в смеси с исходной рутиловой модификацией. Фазовый переход рутил→флюорит в CoF_2 не завершается вплоть до ~ 100 кбар, и рентгенограммы этого вещества всегда содержат сильнейшие отражения рутиловой модификации (110), (101) и (211) (табл. 3). В отличие от MnF_2 и ZnF_2 , при снижении давления в этом случае фаза типа $\alpha\text{-PbO}_2$ не образуется, так как вещество при высоком давлении содержит в большом количестве «зародыши» рутиловой модификации. Для фтористого никеля вплоть до давлений ~ 100 кбар и температур 300° флюоритовая фаза не была обнаружена.

Таблица 1

Рентгенографические данные для флюоритовой модификации MnF_2 V при $T=850^\circ\text{C}$ и $p=1$ бар

I	hkl	$d, \text{\AA}$	$a, \text{\AA}$
C_{I}	111	3,091	5,354
O_{I}	200	2,669	5,338
C_{II}	220	1,887	5,337
	311	1,613	5,350

$$a_{\text{cp}} = 5,345 \pm 0,007 \text{ \AA}$$

нагрева при комнатной температуре и остаточном давлении (табл. 2). При снижении давления до атмосферного в ZnF_2 образуется фаза типа $\alpha\text{-PbO}_2$ в смеси с исходной рутиловой модификацией. Фазовый переход рутил→флюорит в CoF_2 не завершается вплоть до ~ 100 кбар, и рентгенограммы этого вещества всегда содержат сильнейшие отражения рутиловой модификации (110), (101) и (211) (табл. 3). В отличие от MnF_2 и ZnF_2 , при снижении давления в этом случае фаза типа $\alpha\text{-PbO}_2$ не образуется, так как вещество при высоком давлении содержит в большом количестве «зародыши» рутиловой модификации. Для фтористого никеля вплоть до давлений ~ 100 кбар и температур 300° флюоритовая фаза не была обнаружена.

Рентгенографическое исследование ZnF_2 , CoF_2 и NiF_2 осложняется вследствие разложения этих веществ при высокой температуре с последующим окислением. Тем не менее, полученные результаты позволяют представить фазовую диаграмму фтористого цинка (рис. 2), на которой показаны области существования фаз со структурой типа рутила (I), флюорита (V) и искаженного флюорита (II). Точность определения фазовых гра-

Таблица 2

Рентгенографические данные для флюоритовой модификации $ZnF_2 V$

I	hkl	400° C, 70 кбар		25° C, 70 кбар	
		d , Å	a , Å	d , Å	a , Å
Оч. сильная	111	2,875	4,980	2,894	5,013
Слабая	200	2,493	4,986	2,511	5,022
Сильная	220	1,761	4,981	1,771	5,009
»	311	1,504	4,988	1,511	5,012

$$a_{cp} = 4,984 \pm 0,003 \text{ Å}; a_{cp}^* = 5,014 \pm 0,004 \text{ Å}$$

* Сохраняется после отключения нагрева; величина остаточного давления неизвестна.

Таблица 3

Рентгенографические данные для флюоритовой модификации COF_2 при $p \approx 80$ кбар, $T = 300^\circ$

I	d , Å	hkl «рутил»	hkl «флюорит»	$a_{\text{фл}}$, Å	Параметры рутила, Å
Средняя	3,233	110	—		
Оч. сильная	2,874	—	111	4,978	$a = 4,57$
Слабая	2,608	101	—		
Средняя	2,497	—	200	4,994	$c = 3,18$
Сильная	1,755	211	220	4,964	
»	1,500	—	311	4,975	

$$a_{\text{фл}} = 4,978 \pm 0,008 \text{ Å}$$

ниц составляет по давлению ± 10 кбар и по температуре $\pm 5^\circ$. Увеличение давления при $T > 250^\circ$ приводит к структурным превращениям в последовательности: рутил \rightarrow флюорит \rightarrow искаженный флюорит (ZnF_2 I \rightarrow V \rightarrow II); при $T < 250^\circ$ наблюдается полиморфное превращение рутил \rightarrow искаженный флюорит (ZnF_2 I \rightarrow II). Очевидным является отрицательный наклон границ равновесия между фазами рутил — флюорит и рутил — искаженный флюорит. Область существования флюоритовой модификации $ZnF_2 V$ по давлению не превышает 20–25 кбар при 400° , в то время как для $MnF_2 V$ она составляет ~ 40 кбар. Квазикубическая модификация $ZnF_2 II$, зафиксированная в «чистом виде» без примеси рутила при высоких температурах (300 – 400°), так же как и тетрагональная фаза $MnF_2 II$, образуется в результате искажения структуры типа флюорита. Наблюдение за изменением дифракционной картины фтористого марганца и цинка при изотермическом повышении давления (при 300 и 400°) показывает наличие родственной связи между фазами V и II, оправдывая название последней «искаженная флюоритовая» фаза. Скачок объема при переходах V \rightarrow II экспериментально не был обнаружен. Таким образом, полиморфные превращения флюорит \rightarrow искаженный флюорит в MnF_2 и ZnF_2 близки к переходам 2-го рода.

Полученные результаты показывают, что область существования флюоритовой модификации на фазовых диаграммах MnF_2 , ZnF_2 и CoF_2 расположена

жена при высоких давлениях и температурах выше 200–250°. Фазовая граница рутил — флюорит имеет отрицательный наклон и может пересекать ось температур. В соответствии с этим в MnF_2 происходит обратимый полиморфный переход при нормальном давлении и температуре выше 750°. Аналогичный переход при тех же условиях вряд ли возможен в ZnF_2 и CoF_2 , поскольку область существования флюоритовой фазы на $T-P$ -диаграммах этих соединений смешена к более высоким давлениям; соответственно фазовая граница рутил — флюорит, по-видимому, выходит на крипто плавления.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *L. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, А. А. Котилевец*, ЖЭТФ, т. 49, 1728 (1965).
- ² *С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. М. Литягина*, ДАН, т. 176, 1044 (1967).
- ³ *С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. М. Литягина*, ЖЭТФ, т. 56, 1497 (1969).
- ⁴ *С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. М. Литягина*, ФТГ, т. 11, 1040 (1969).
- ⁵ *D. L. Decker*, J. Appl. Phys., v. 36, 157 (1965); v. 37, 5012 (1966).