

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 (<sup>1-4</sup>). 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 (<sup>3</sup>). 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° (<sup>3</sup>). 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  $MoK_\alpha$  и  $FeK_\alpha$ . 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 измерялась 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  $\Delta V = 1,66 \pm 0,03$  см<sup>3</sup>/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) (<sup>4</sup>). Кроме того, при  $p \approx 70$  кбар и  $300^\circ$  обнаружена флюоритовая модификация  $ZnF_2$  (<sup>2</sup>).

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-

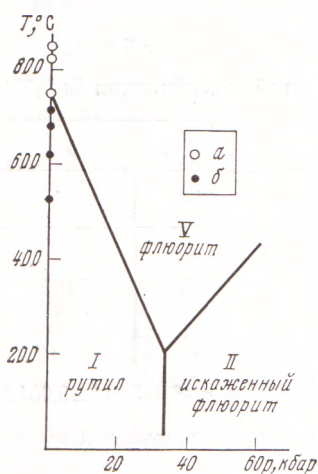


Рис. 1

Рис. 1. Фазовая диаграмма  $MnF_2$  (<sup>3</sup>). Нанесены экспериментальные точки, полученные в данной работе:  $a$  — смесь фаз рутила и флюорита,  $b$  — рутиловая фаза

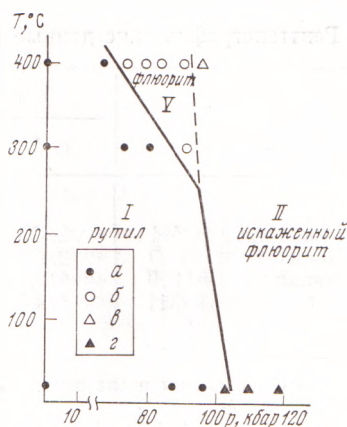


Рис. 2

Рис. 2. Фазовая диаграмма  $ZnF_2$ .  $a$  — рутил,  $b$  — флюорит,  $c$  — искаженный флюорит,  $d$  — рутил+искаженный флюорит

меры высокого давления (<sup>2</sup>). Определение давления проводилось по средней градуировочной кривой, построенной по измерению сжимаемости  $NaCl$  рентгенографическим методом (<sup>5</sup>). При изотермическом сжатии обнаружен полиморфный переход 1-го рода с изменением типа структуры рутил→флюорит при температурах  $300$ – $400^\circ$  для  $ZnF_2$  и  $300$ – $350^\circ$  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 Å и для  $CoF_2$  от 4,98 до 4,92 Å. 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  $\alpha-PbO_2$  в смеси с исходной рутиловой модификацией. Фазовый переход рутил→флюорит в  $CoF_2$  не завершается вплоть до  $\sim 100$  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  $\alpha-PbO_2$  не образуется, так как вещество при высоком давлении содержит в большом количестве «зародыши» рутиловой модификации. Для фтористого никеля вплоть до давлений  $\sim 100$  кбар и температур  $300^\circ$  флюоритовая фаза не была обнаружена.

Таблица 1

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

I	hkl	d, Å	a, Å
Cl	111	3,091	5,354
Or	200	2,669	5,338
Ca	220	1,887	5,337
	311	1,613	5,350

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

Рентгенографическое исследование  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{CoF}_2$  и  $\text{NiF}_2$  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  $\text{ZnF}_2\text{V}$

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

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

\* Сохраняется после отключения нагрева; величина остаточного давления неизвестна.

Таблица 3

Рентгенографические данные для флюоритовой модификации  $\text{CoF}_2$  при  $p \approx 80$  кбар,  $T = 300^\circ$

<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i> «рутил»	<i>hkl</i> «флюорит»	<i>a</i> <sub>фл.</sub> , Å	Параметры рутила, Å
Средняя	3,233	110	—	4,978	<i>a</i> = 4,57
Оч. сильная	2,874	—	111		<i>c</i> = 3,18
Слабая	2,608	101	—		
Средняя	2,497	—	200		
Сильная	1,755	211	220		
»	1,500	—	311	4,975	

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

ниц составляет по давлению  $\pm 10$  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 ( $\text{ZnF}_2$  I  $\rightarrow$  V  $\rightarrow$  II); при  $T < 250^\circ$  наблюдается полиморфное превращение рутил  $\rightarrow$  искаженный флюорит ( $\text{ZnF}_2$  I  $\rightarrow$  II). Очевидным является отрицательный наклон границ равновесия между фазами рутил — флюорит и рутил — искаженный флюорит. Область существования флюоритовой модификации  $\text{ZnF}_2$  V по давлению не превышает 20–25 кбар при  $400^\circ$ , в то время как для  $\text{MnF}_2$  V она составляет  $\sim 40$  кбар. Квазикубическая модификация  $\text{ZnF}_2$  II, зафиксированная в «чистом виде» без примеси рутила при высоких температурах ( $300\text{--}400^\circ$ ), так же как и тетрагональная фаза  $\text{MnF}_2$  II, образуется в результате искажения структуры типа флюорита. Наблюдение за изменением дифракционной картины фтористого марганца и цинка при изотермическом повышении давления (при  $300$  и  $400^\circ$ ) 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  $\text{MnF}_2$  и  $\text{ZnF}_2$  близки к переходам 2-го рода.

Полученные результаты показывают, что область существования флюоритовой модификации на фазовых диаграммах  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$  и  $\text{CoF}_2$  располо-

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  $\text{MnF}_2$  происходит обратимый полиморфный переход при нормальном давлении и температуре выше 750°. Аналогичный переход при тех же условиях вряд ли возможен в  $\text{ZnF}_2$  и  $\text{CoF}_2$ , поскольку область существования флюоритовой фазы на  $T$ – $P$ -диаграммах этих соединений смещена к более высоким давлениям; соответственно фазовая граница рутил — флюорит, по-видимому, выходит на кристальную плавления.

Институт физики высоких давлений  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
11 III 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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