

УДК 536.12

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Н. А. БЕНДЕЛИАНИ

НОВАЯ МОДИФИКАЦИЯ ScF_3II ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

(Представлено академиком Л. Ф. Вережагиным 20 IV 1974)

Трифторид скандия ScF_3 в нормальных условиях имеет структуру, характеризующую ромбоэдрической симметрией ($R\bar{3}c$ или $R\bar{3}c$) и относящуюся к слабо искаженному структурному типу ReO_3 (1).

При давлении 100 кбар и температуре 430°C была получена фаза, рентгенограмма которой по характеру расположения линий полностью отличается от рентгенограммы исходного образца ScF_3 , но оказывается чрезвычайно сходной с рентгенограммой трифторида иттрия YF_3 (рис. 1). Структура последнего (ромбическая ячейка, $D_{2h}^{16} = Pnma$ (2)) близка структуре цементита Fe_3C и является родоначальником структур, присущих трифторидам большинства редкоземельных металлов.

Все отражения на дебаграмме новой фазы ScF_3II с удовлетворительной точностью индусируются на основе ромбической ячейки с параметрами: $a = 6,058 \pm 0,006$; $b = 6,588 \pm 0,007$; $c = 4,238 \pm 0,005$ Å, $V = 169,139$ Å³ (табл. 1). Рассчитанная при $Z = 4$ плотность $\rho_r = 4,00$ г/см³; увеличение плотности по сравнению с исходной модификацией составляет 52,7%. Пикнометрические измерения дают величину плотности $\rho_n = 3,84$ г/см³. Все обнаруженные рефлексы отвечают законам погасания для пространственной группы $D_{2h}^{16} = Pnma$.

ScF_3II образуется в виде прозрачного монолитного поликристаллического агрегата с показателем преломления $n = 1,558$. Отсутствие заметного двупреломления может свидетельствовать о псевдоаморфном состоянии образца, что подтверждается довольно невысоким качеством его дебаграммы. Попытки получения хорошо раскристаллизованных зерен путем отжи-

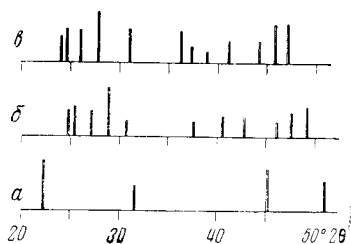


Рис. 1. Схема рентгенограмм ScF_3 (а), ScF_3II (б), YF_3 (в); $\lambda = 1,54178$

Таблица 1

Межплоскостные расстояния, интенсивность и индексы рефлексов новой фазы ScF_3II

<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{выч}	<i>I</i>	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{изм}	<i>d</i> _{выч}
Сл.	011	3,58	3,57	Сл. — ср.	131	1,853	1,856
Ср.	101	3,49	3,47	О.с.л.	022	1,785	1,788
Сл.	020	3,28	3,29	С.	122	1,708	1,709
С.	111	3,08	3,07	О.с.л.	040	1,647	1,647
О.о.с.л.	120	2,903	2,893	О.с.л.	400	1,513	1,514
О.о.с.л.	121	2,393	2,407	О.с.л.	240	1,448	1,447
О.с.л.	220	2,223	2,229	О.о.с.л.	241	1,371	1,370
О.с.л.	002	2,113	2,118	Сл.	232	1,363	1,362
О.о.с.л.	221	1,971	1,973	Сл.	113	1,348	1,347
Сл.	112	1,912	1,914				

га успеха не имели, поскольку максимальная температура, при которой еще существует ScF_3II в диапазоне использованного давления, оказывается для этой цели явно недостаточной.

Новая фаза метастабильна в нормальных условиях; полное ее превращение в исходную модификацию осуществляется при нагревании до 200°C в атмосфере гелия.

Полиморфный переход ScF_3 (тип искаж. ReO_3) — ScF_3II (тип YF_3) сопровождается увеличением координационного числа (к.ч.) скандия от 6 до 9 и, как было указано, возрастанием плотности более чем в полтора раза. Это значительно превосходит изменение под давлением плотности (21–22%) при том же превращении октаэдрической координации катиона в девятерную в соединениях состава AB_2 (^{3, 4}). Оставляя в стороне особенности полиморфизма, связанные с различием в стехиометрическом и химическом составах, заметим, что объяснение приведенного факта следует искать в свойствах упаковки, которую образуют анионы в структурах исходных фаз. В соединениях AB_2 переход от к.ч. 6 к к.ч. 9 фиксируется при трансформации под давлением структуры типа TiO_2 (рутил) в структуру типа PbCl_2 с сохранением искаженной гексагональной плотнейшей упаковки анионов. Аналогичное перемещение катиона из октаэдра в «девятывершинник», но только в кубической анионной упаковке, совершается под действием давления в ScF_3 . Разница заключается в том, что в исходной структуре ScF_3 содержатся анионные вакансии, составляющие 25% от всех возможных положений плотнейшей упаковки (⁵). При переходе к структуре типа YF_3 эти вакансии уничтожаются, что и должно давать дополнительный вклад в уменьшение объема.

Автор искренне благодарен М. Ф. Качану за помощь в работе.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Академгородок Подольского р-на Московской обл.

Поступило
25 IV 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. Nowacki, Zs. Kristallogr., B. 101A, 273 (1939). ² A. Zalkin, D. H. Templeton, J. Am. Chem. Soc., v. 75, 2453 (1953). ³ R. G. McQueen, J. C. Jamison, S. P. Marsh, Science, v. 155, 1401 (1967). ⁴ С. С. Кабалкина, Л. Ф. Верещагин, Л. М. Литягина, ФТТ, т. 11, 1040 (1969). ⁵ Н. В. Белов, Структура ионных кристаллов и металлических фаз, Изд. АН СССР, 1947.