

УДК 536.12

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

Н. А. БЕНДЕЛИАНИ

ПОЛИМОРФИЗМ ОКСИФТОРИДОВ СКАНДИЯ, ИТТРИЯ
И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 17 I 1975)

Оксифториды трехвалентных металлов имеют состав $MeOF$ и, как правило, кристаллические структуры, характерные для соединений типа AB_2 . Структура $ScOF$ в нормальных условиях определяется моноклинной ячейкой, аналогичной ячейке ZrO_2 ($P2_1/c$, бадделейт) ⁽¹⁾. Для оксифторидов иттрия и редких земель (р.з.) известны три аллотропные формы, в основе которых лежит структура типа флюорита. В зависимости от кристаллографического направления, в котором происходит упорядочивание анионов кислорода и фтора, реализуется либо ромбоэдрическая ($D_{3d}^5=R\bar{3}m$), либо тетрагональная ($D_{4h}^7=P4/nmm$) решетки, причем в обычных условиях устойчива первая из них (она же самая плотная) ⁽²⁻⁴⁾; повышение температуры приводит к превращению ромбоэдрической фазы в неупорядоченную флюоритовую ($O_h^5=Fm\bar{3}m$) ^(5, 6). Область устойчивости тетрагональ-

Таблица 1

Межплоскостные расстояния, интенсивность и индексы отражений
тетрагональной фазы $ScOF$

I	hkl	$d_{изм}$	$d_{выч}$	I	hkl	$d_{изм}$	$d_{выч}$
О. сл.	001	5,01	5,02	О. сл.	202	1,486	1,486
С.	101	2,969	2,971	Сл.	113	1,408	1,408
Сл.	110	2,600	2,606	О. сл.	212	1,377	1,378
О. о. сл.	002	2,515	2,510	О. сл.	220	1,302	1,303
Ср.	102	2,071	2,072	О. о. сл.	004	1,256	1,255
Сл.- ср.	200	1,845	1,843	О. о. сл.	203	1,237	1,239
Ср.	112	1,807	1,808	О. сл.	104	1,189	1,188
Сл.- ср.	201	1,732	1,730	О. сл.	213	1,174	1,174
О. сл.	003	1,678	1,673	О. сл.	310	1,166	1,166
Ср.	211	1,566	1,566	О. сл.	302	1,105	1,104
Сл.	103	1,523	1,523	Сл.- ср.	312	1,058	1,058

Таблица 2

Межплоскостные расстояния, интенсивность и индексы отражений
ромбической фазы YOF

I	hkl	$d_{изм}$	$d_{выч}$	I	hkl	$d_{изм}$	$d_{выч}$
О. сл.	002	3,368	3,36	Ср.	103	1, 14	1,914
Ср.	101	3,225	3,22	О. сл.	032	1, 26	1,722
Сл.	020	3,012	3,00	» »	131	1, 02	1,704
Ср.	012	2,935	2,93	» »	211	1, 02	1,703
С.	111	2,840	2,84	О. о. сл.	004	1, 82	1,680
О. сл.	112	2,292	2,29	Сл.	014	1, 1	1,319
О. о. сл.	022	2,240	2,242	»	123	1,61	1,615
Ср.	121	2,201	2,201	»	202	1,614	1,614

ной фазы на PT -диаграммах изученных оксифторидов не фиксируется. видимо, эта фаза кристаллизуется лишь при легком отклонении от стехиометрии в соответствии с формулой $\text{MeO}_{1-x}\text{F}_{1+2x}$, где $0 < x < 0,3$ ^(2, 3). Кроме того, для оксифторидов La, Pr, Nd, Sm, Eu и Gd обнаружены модификации высокого давления, имеющие ромбическую структуру типа PbCl_2 ($D_{2h}^{16} = Pmn$) ⁽⁷⁾.

В предлагаемой работе проведен синтез оксифторидов состава MeOF ($\text{Me} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$): при давлении 100 кбар (фазовый переход в Sn) и температуре 800 и 1000° С. Исходными продуктами служили безводные химические реактивы MeF_3 и Me_2O_3 (кроме окиси тербия — она была в виде Tb_2O_3), из которых для каждого отдельного опыта готовили стехиометрические смеси. Синтез осуществляли в герметических платиновых ампулах при экспозиции 30 мин. в заданных условиях. Фазовый анализ конечных продуктов основывался на изучении порошковых рентгенограмм, полученных с использованием медного излучения. Параметры элементарных ячеек синтезированных фаз и молярные объемы приведены в табл. 3.

Оксифторид скандия во всех опытах был получен в виде тетрагональной модификации, дающей на рентгенограмме систему отражений, соответствующую пространственной группе $P4/nmm$ (табл. 1). Новая фаза плотнее моноклинной на 0,9% и остается после снятия давления в метастабильном состоянии. Подобный тип полиморфизма известен для оксидов циркония и гафния с той разницей, что их тетрагональные модификации в нормальных условиях не сохраняются.

Таблица 3
Параметры элементарных ячеек ромбических фаз, молярные объемы и их уменьшение относительно объемов ромбоэдрических фаз

Соединение	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V_{\text{мол.}}, \text{\AA}^3$	$\Delta V/V, \%$
TbOF	3,71	6,08	6,76	38,0	-7,4
DyOF	3,689	6,063	6,713	37,54	-4,9
HoOF	3,684	6,049	6,700	37,33	-3,6
ErOF	3,659	6,044	6,725	37,18	-4,3
YbOF	3,676	6,011	6,692	36,97	-2,4
LuOF	3,62	5,91	6,57	35,1	-3,6
YOF	3,681	6,017	6,722	37,22	-7,6

присутствовало некоторое количество тетрагональной, содержание которой уменьшалось с увеличением температуры синтеза. Исключение составляет оксифторид тербия, полученный в виде кубической модификации с параметром элементарной ячейки $a = 5,394 \text{ \AA}$ с небольшой (порядка 10%) примесью ромбической фазы. Столь малое значение параметра кубической ячейки объясняется присутствием четырехвалентного тербия, содержаще-

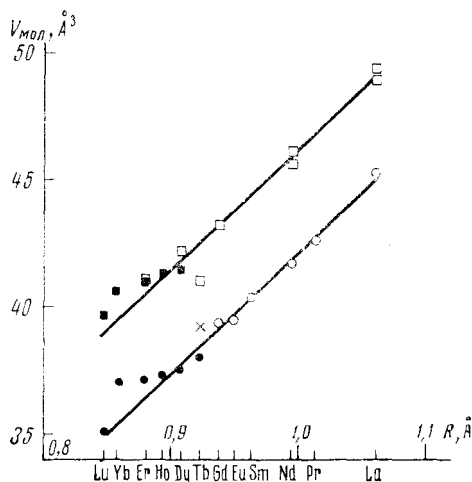
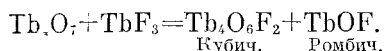


Рис. 1. Зависимость удельных объемов тетрагональных (квадраты) и ромбических (кружки) фаз от величин ионных радиусов р.з. Светлыми значками нанесены данные ^(2, 7), крест соответствует кубической фазе

в нормальных условиях не сохраняются.

Синтезированные оксифториды иттрия и р.з. имеют ромбическую структуру типа PbCl_2 ; на дебаеграммах четко фиксируются рефлексy, индуцируемые в соответствии с законами погасания для пространственной группы Pmn (табл. 2). Во всех экспериментах, наряду с ромбической фазой, всегда

гося в исходной окиси $Tb_2O_3 = Tb_2O_3 \cdot 2TbO_2$, которая имеет структуру флюоритового типа с параметром $a = 5,29$ Å. Взаимодействие с трифторидом, очевидно, приводит к обмену одного атома кислорода на два фтора с образованием двух стехиометрических соединений по реакции



Наличие сверхструктурных рефлексов (2 1 1) и (3 3 0) превращает флюоритовую решетку в примитивную и указывает на возможное упорядочивание анионов. Характер погасаний отвечает пространственной группе $O_h^4 = Pn3m$, в которой при $z=1$ можно выбрать шестикратные положения для кислорода и двукратные ($1/4, 1/4, 1/4$; $3/4, 3/4, 3/4$) для фтора.

На рис. 1, иллюстрирующем корреляцию данных настоящей работы с результатами, полученными в (2, 7), изображены зависимости величины удельного объема ромбической и тетрагональной фаз от размера трехвалентного катиона р. з. Расположение точек, принадлежащих фазам оксифторида тербия, свидетельствует о преимущественном вхождении меньшего по размеру четырехвалентного иона в менее плотную кубическую модификацию. В свою очередь иттербий, склонный к переходу в двухвалентное состояние, образует оксифторидные фазы, характеризующиеся большими удельными объемами, чем следовало ожидать, опираясь на графики.

Отжиг синтезированных фаз проводился в вакууме при температуре 450° в течение 5 час. и дал следующие результаты. Оксифторид скандия перешел в состояние со структурой типа ZrO_2 (бадделейт); оксифторид лютеция дал две фазы: тетрагональную и ромбоэдрическую; образец оксифторидов тербия претерпел разложение на ромбоэдрическую модификацию TbOF, флюоритовую фазу с параметром, близким к составу Tb_4O_7 , и фазу, являющуюся, по-видимому, твердым раствором также на основе кубической структуры, обогащенную четырехвалентным тербием. Все остальные оксифториды перешли в состояние с ромбической структурой.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Академгородок Московской обл.

Поступило
17 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ B. Holmberg, Acta chem. scand., v. 20, 1082 (1966). ² W. H. Zachariasen, Acta crystallogr., v. 4, 231 (1951). ³ D. H. Templeton, ibid., v. 10, 788 (1957). ⁴ Н. В. Подберезская, Л. Р. Бацанова, Л. С. Егорова, ЖСХ, т. 6, 850 (1965). ⁵ D. B. Shinn, H. A. Eick, J. Inorg. Chem., v. 8, 232 (1969). ⁶ C. W. F. T. Pistorius, J. Less-Commun. Met., v. 31, 119 (1973). ⁷ M. Gondrand, J. C. Joubert et al., Math. Res. Bull., v. 5, 769 (1970).