

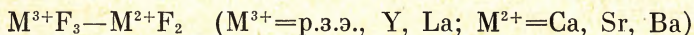
Н. А. БЕНДЕЛИАНИ, М. Р. ОРЛОВ

**СИСТЕМА $\text{CaF}_2 - \text{ScF}_3$ ПРИ ДАВЛЕНИИ 100 КБАР
И ТЕМПЕРАТУРЕ 1200° С**

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 9 II 1976)

Предлагаемая работа является продолжением исследования полиморфизма трифторида скандия под действием высоких давлений и температур. Ранее сообщалось о зафиксированном при $P=100$ кбар и $T=430^\circ\text{C}$ превращении известной в нормальных условиях псевдокубической модификации ScF_3 в плотную фазу того же состава с ромбической структурой типа YF_3 (¹). По аналогии с трифторидами редкоземельных элементов (р.з.э.), кристаллизующимися в структуре этого типа при нормальных P и T и имеющими при повышенных температурах фазы со структурами типа LaF_3 (тисонит) и $\alpha\text{-UO}_3$ (^{2, 3}), можно было ожидать подобного высокотемпературного полиморфизма и в случае ScF_3 соответственно в том диапазоне давлений, который отвечает области стабильности модификации со структурой типа YF_3 . Задача представлялась интересной и с практических позиций, поскольку фториды с указанными структурами обладают аномально высокой ионной проводимостью и коэффициентом диффузии проводящих ионов, сравнимым с таковым для нормальных жидкостей; эти фазы справедливо могут быть отнесены к разряду твердых электролитов (⁴).

Все известные для трифторидов р.з.э. температурные переходы структуры типа YF_3 в структуры типа тисонита и $\alpha\text{-UO}_3$ являются обратимыми, поэтому для сохранения последних в нормальных условиях пользуются (в случае структурного типа $\alpha\text{-UO}_3$ пока безуспешно) гетеровалентным замещением некоторой части атомов трехвалентного металла (⁵), приводящим к образованию анионных вакансий, стабилизирующая роль которых общеизвестна. С учетом значительной информации, имеющейся в литературе о системах



в качестве объекта наших исследований была выбрана система $\text{CaF}_2 - \text{ScF}_3$, поведение которой и было изучено при давлении 100 кбар и температуре 1200° С.

В роли исходных продуктов использовались тщательно растертые смеси порошков CaF_2 и ScF_3 марки ч.д.а., готовившиеся отдельно для каждого опыта. Процедура эксперимента сводилась к получасовой выдержке образца в платиновой ампуле в заданных PT -условиях и последующей закалке под давлением. Продукты синтеза изучались рентгенографически путем съемки порошковых рентгенограмм на фильтрованном медном излучении. Параметры элементарных ячеек синтезированных фаз уточнялись по снимкам с NaCl ($a=5,6402 \text{ \AA}$).

Полученные данные о фазовых отношениях в системе отражены на диаграмме (рис. 1). Искомая структура тисонитового типа была обнаружена в твердом растворе, образующем однофазную область в интервале концентраций от 85 до 90 мол.% ScF_3 . На рентгенограммах этой фазы кроме рефлексов, отвечающих шестимолекулярной гексагональной ячейке, лежащей в основе структуры типа LaF_3 (пространственная группа

P_{62}/mct), систематически фиксируется слабая линия, свидетельствующая о легком структурном искажении; удвоение размера ячейки вдоль оси c позволяет приписать этому рефлексу индексы 103. Идеализированная элементарная ячейка твердого раствора состава $Sc_{0,9}Ca_{0,1}F_{2,9}$ характеризуется параметрами $a=6,644\pm0,006$ Å, $c=6,761\pm0,006$ Å, $c/a=1,02$. Значение плотности, рассчитанное в соответствии с моделью анионных вакансий ($\rho_{\text{выч.}}=3,84$ г·см⁻³), оказалось близким величине, полученной измерением

Рис. 1. Области существования твердых растворов переменного состава в системе CaF_2 — ScF_3 при $P=100$ кбар, $T=1200^\circ$ С. Φ — структура типа CaF_2 , T — структура типа LaF_3

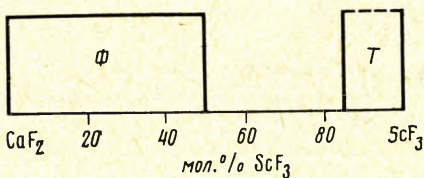


Рис. 1

Рис. 2. График концентрационной зависимости параметра элементарной ячейки твердого раствора со структурой типа CaF_2

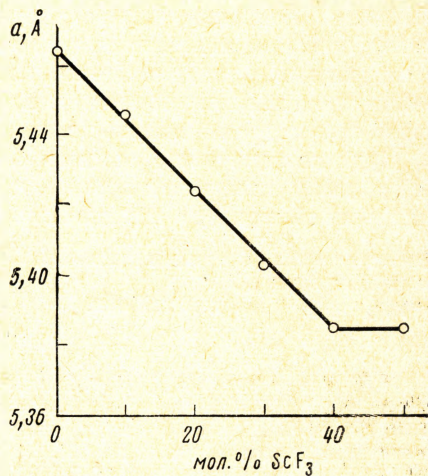


Рис. 2

в пикнометре ($\rho_{\text{эксп.}}=3,71$ г·см⁻³), и, таким образом, формулу синтезированного тисонитоподобного твердого раствора можно записать в виде $Sc_{1-x}Ca_xF_{3-x}$. Вопрос о существовании в данных PT -условиях чистого ScF_3 с такой структурой остается пока открытым, поскольку для своего решения нуждается в специальных исследованиях с применением методов, позволяющих фиксировать обратимые полиморфные превращения. Косвенным свидетельством в пользу положительного ответа является результат опыта с образцом, содержащим 95 мол. % ScF_3 , в котором наряду с исходным ScF_3 регистрируется флюоритовая фаза, вместо тисонитовой, обнаруженной бы в случае существования двухфазной области.

Несколько неожиданным оказался результат отжига тисонитоподобной модификации, который проводился в вакууме с экспозицией 4 час. Полному разложению твердого раствора при 500° на исходные компоненты предшествует промежуточное состояние со структурой типа $\alpha-UO_3$, устойчивое в интервале 300 — 400° . Параметры гексагональной ячейки для состава $Sc_{0,85}Ca_{0,15}F_{2,85}$ таковы: $a=3,87$ Å, $c=4,08$ Å, $c/a=1,05$.

В интервале концентраций от 0 до 50 мол. % ScF_3 кристаллизуется твердый раствор переменного состава $Ca_{1-y}Sc_yF_{2+y}$ со структурой типа CaF_2 (флюорит). Параметр элементарной ячейки этого раствора линейно уменьшается с увеличением содержания скандия (рис. 2) и достигает минимальной величины $a=5,385$ Å для состава $Ca_{0,6}Sc_{0,4}F_{2,4}$. Равнозначным параметром характеризуется эквимольный твердый раствор, который по данным рентгенофазового анализа следует считать насыщенным.

Диапазону 50—85 мол. % ScF_3 отвечает двухфазная область, содержащая смесь насыщенных твердых растворов со структурами тисонитового и флюоритового типов. Фаза, изоструктурная $\alpha-UO_3$, ни в одном из экспериментов, поставленных при заданных P и T , не обнаружена.

В заключение можно сделать некоторые замечания по поводу тех изменений, которые претерпела известная при нормальном давлении ⁽⁶⁾ фазовая диаграмма (в данном случае ее субэвтектическая изотерма) систе-

мы $\text{CaF}_2\text{—ScF}_3$. Главные изменения заключаются в появлении области тисонитоподобного твердого раствора вблизи чистого ScF_3 и значительном увеличении (примерно в пять раз) концентрационного интервала устойчивости твердого раствора на основе CaF_2 . Оба факта свидетельствуют о тенденции к возрастанию сходства в характере фазовых отношений $\text{CaF}_2\text{—ScF}_3$ с системами, образуемыми CaF_2 и трифторидами элементов (La и некоторых р.з.э.) с большими размерами трехвалентных ионов ⁽⁵⁾. Это обстоятельство само по себе может считаться в какой-то степени тривиальным, поскольку иллюстрирует хорошо известную связь структурных трансформаций веществ под давлением с соответствующими морфотропными рядами, однако оно указывает на возможность существенного расширения пределов концентрации твердых растворов с тисонитовой и флюоритовой структурами, вплоть до ликвидации двухфазных областей.

Судя по поведению системы $\text{CaF}_2\text{—ScF}_3$, реализация подобной, интересной с различных точек зрения, картины фазовых отношений в некоторых системах такого типа вполне вероятна в доступном *PT*-диапазоне.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Академгородок Московской обл.

Поступило
9 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

¹ Н. А. Бенделиани, ДАН, т. 219, 851 (1974). ² R. E. Thoma, G. D. Brunton, Inorg. Chem., v. 5, 1937 (1966). ³ Б. П. Соболев, Л. С. Гарашина и др., Кристаллография, т. 18, 751 (1973). ⁴ M. O'Keeffe, Sci., v. 180, 1276 (1973). ⁵ Л. С. Гарашина, Б. П. Соболев, Кристаллография, т. 16, 307 (1971). ⁶ А. Г. Маклачков, Е. Г. Ипполитов, Изв. АН СССР, Неорг. матер., т. 6, 1713 (1970).