

ПОЛИМОРФИЗМ, ИЗОМОРФИЗМ И МОРФОТРОПИЯ В ТРИФТОРИДАХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (R) И СИСТЕМАХ $RF_3-R'_F_3$

© 2020 г. Б. П. Соболев*

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

*E-mail: sobolevb@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.07.2019 г.

После доработки 20.01.2020 г.

Принята к публикации 20.01.2020 г.

Взаимосвязь полиморфизма, изоморфизма и морфотропии прослежена для гомологического ряда 16 трифторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) (без ScF_3) и фаз $R_{1-x}R'_x F_3$ ($R - РЗЭ$) по $T-x$ -диаграммам систем $RF_3-R'_F_3$. Полиморфизм определяется атомными номерами РЗЭ Z и T , меняющимися соотношением радиусов r_+/r_- (катион/анион). По полиморфизму и типам структур LaF_3 , $\beta-YF_3$ и $\alpha-YF_3$ ($\alpha-UO_3$) выделяют структурные подгруппы RF_3 : A ($R = La-Nd$), B ($R = Pm-Gd$), C ($R = Tb-Ho$) и D ($R = Er-Lu, Y$). Сочетания RF_3 образуют 10 типов систем $RF_3-R'_F_3$. Изоморфизм (совершенный и ограниченный) выражается в областях гомогенности фаз $R_{1-x}R'_x F_3$. Он влияет на структуру $R_{1-x}R'_x F_3$ через соотношение r_+/r_- , готовя вместе с T их морфотропные превращения (МП). Морфотропия $R_{1-x}R'_x F_3$ регулируется T и x через r_+/r_- и реализуется путем фазовых реакций расплава с $R_{1-x}R'_x F_3$ и $R_{1-y}R'_y F_3$ разной структуры при перитектической МП-I и (или) эвтектической МП-II температурах. Морфотропные превращения структур $R_{1-x}R'_x F_3$ происходят на границе GdF_3-TbF_3 ($Z = 64.43-64.51$; МП-I; $1186 \pm 10^\circ C$) и HoF_3-ErF_3 ($Z = 67.67-67.36$; МП-II; $1120 \pm 10^\circ C$). Дано определение истинной морфотропии для систем в координатах $T-x$.

DOI: 10.31857/S0023476120040220

ВВЕДЕНИЕ

В анализе исторических корней теоретической кристаллохимии [1] изложено формирование в течение около двух сотен лет представлений о ее основных (категорийных) понятиях: полиморфизме (М. Клапрот, 1798), изоморфизме (Е. Митчерлих, 1819) и морфотропии (П.Г. Грот, 1870), которые долгое время развивались независимо. Все они – способы изменения структуры под действием интенсивных параметров состояния систем.

Полиморфизм все эти годы изучался экспериментально, как и изоморфизм. Морфотропия, понятие о которой возникло позже, надолго “застыла” на “мысленном” способе фиксации смены структуры в рядах минералов и солей при изменении качественного (элементного) состава.

Переход от “мысленного” метода выявления морфотропии к экспериментальному необходим в силу объективных причин. Для различения под-

ходов для последнего прием термин “истинной морфотропии”. Между ними нет конфликта – это разные приближения к реальности. Оба существуют, определяясь доступностью физико-химического эксперимента.

Морфотропные ряды минералов и простых (ионных) соединений формируются заменой катионов M^{m+} (при одном анионе) по группам Периодической системы. Экспериментальное изучение истинной морфотропии для минералов оказалось невыполнимо. Самый длинный в то время гомологический ряд представлен 10 карбонатами MSO_3 . Изучение $T-x$ -фазовых диаграмм “сухих” систем $MSO_3-M'SO_3$ невозможно из-за термического разложения. Недостаток ряда MSO_3 и в том, что при большой разнице атомных номеров ΔZ он имеет всего две морфотропные формы.

Информацию об истинной морфотропии дают бинарные (как простейшие) системы, образованные соединениями гомологического ряда MX_m с

разными (морфотропными) структурами. Переход к таким системам для изучения истинной морфотропии предложил В.М. Гольдшмидт (1925).

Второй компонент системы $MX_m-M'X_m$ “строит мост” между разными качественными составами членов гомологического ряда MX_m и $M'X_m$, вводя количественный состав x , пропорциональный содержанию второго катиона M' в фазе $M_{1-x}M'_xX_m$. Это тоже фактор состава, но в дробных долях Z . Постепенный рост x сглаживает различия морфотропных структур MX_m и $M'X_m$, подготавливая морфотропный переход (МП).

Появление в системе $MX_m-M'X_m$ второго катиона M' делает в принципе возможным изоморфизм. Для объединения полиморфизма простых соединений ряда MX_m (компонентов систем) с изоморфизмом и морфотропией двухкомпонентных фаз $M_{1-x}M'_xX_m$ в системах $MX_m-M'X_m$ будем считать MX_m вырожденными системами с $x = 0$.

Трифториды редкоземельных элементов (РЗЭ) образуют более длинный гомологический ряд. Согласно IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) РЗЭ – 17 элементов от Sc до Lu из 4–6 периодов побочной подгруппы III группы Периодической системы. Исключим ScF₃ из-за его отличной от остальных RF₃ структуры. Совокупность Y, La и Ln будем обозначать символом R, применяемым ко всему семейству РЗЭ [2, 3].

Исследования трифторидов РЗЭ в бинарных (и более сложных) системах были начаты в нашей стране в начале 70-х годов прошлого столетия на химическом факультете МГУ под руководством академика Александры Васильевны Новоселовой ее сотрудниками и учениками.

Поиск фторидных материалов для квантовой электроники инициировал в 70-х годов постановку автором статьи (дипломником А.В. Новоселовой) в Институте кристаллографии РАН совместно с химическим факультетом МГУ и Институтом химии АН Таджикистана программы изучения T - x -фазовых диаграмм конденсированного состояния ($P = \text{const}$) систем MF_m-RF_n ($m < n \leq 4$) из 27 фторидов. Она завершилась монографией [2] по более чем 200 системам с ~480 фазами, ~370 из которых можно получить в виде монокристаллов [3]. Настоящая монография посвящена А.В. Новоселовой – создателю фторидной школы неоргаников, прививавшей своим ученикам доведение научных исследований до получения материалов с практическим значением.

Полиморфизм, изоморфизм и морфотропия у RF_3 и фаз $R_{1-x}R'_xF_3$ в системах $RF_3-R'F_3$ необычайно развиты [2] и подготовлены для анализа соотношения этой триады в ионных кристаллах.

Приведем определения каждого явления, опираясь на [1].

Полиморфизм – структурный переход при изменении интенсивных параметров состояния. В однокомпонентной системе при постоянном давлении это температура.

Изоморфизм – взаимное замещение атомов разных химических элементов (их групп) в эквивалентных позициях кристаллической структуры.

Морфотропия – резкое изменение кристаллической структуры в закономерном ряду химических соединений при сохранении количественного соотношения структурных единиц. В ряде других определений говорится о дискретности изменения состава и изотермичности.

Последние десятилетия не внесли корректив в определения полиморфизма и изоморфизма, многие вопросы которых для фторидов РЗЭ решены в частных исследованиях. Изучен полиморфизм RF_3 [4–9], установлены их три структурных типа: LaF₃ [10], β -YF₃ [11] и α -YF₃ (α -UO₃) [12], плавное изменение координационного числа (КЧ) катиона [13–15]. Выявлены четыре структурные подгруппы RF_3 [6, 16]. Изоморфизм R^{3+} и R'^{3+} изучен в фазах $R_{1-x}R'_xF_3$ 34 систем $RF_3-R'F_3$ [2, 17–21]. Пределы изоморфных замещений в $Gd_{1-x}R'_xF_3$ подчиняются геометрическому фактору [18]. Определены условия МП для 11 фаз [17–19]. По температурам плавления ряд RF_3 разделен на две морфотропные группы: LaF₃–GdF₃ и TbF₃–LuF₃ [22]. Морфотропный переход между GdF₃ и TbF₃ по оценке [22] совпал с изучением [18] системы GdF₃–TbF₃. В [23] рассмотрены полиморфизм RF_3 , изоморфизм R^{3+} и R'^{3+} в $R_{1-x}R'_xF_3$, фазовые реакции МП и сформулирован подход к изучению триады в системах $RF_3-R'F_3$.

Изоморфизму посвящено много работ, из которых по неорганическим фторидам отметим [24]. Изоморфизм ионов РЗЭ в RF_3 частично обсуждался в [2]. Современных работ по морфотропии в ионных кристаллах не известно.

Ведущая роль РЗЭ во фторидном материаловедении и фотонике в середине 80-х привлекла внимание к изучению RF_3 и систем $RF_3-R'F_3$. Большинство систем $RF_3-R'F_3$ опубликовано в труднодоступных изданиях. В сборнике “Рост кристаллов” (перевод “Growth of Crystals” [17]) 16 систем, отдельные системы в тезисах докладов. Около трети систем в периодической печати не публиковалось. Недостаток информации показала работа [25] по системе GdF₃–LuF₃, авторы которой посчитали себя пионерами в этой области химии (критический анализ работы [25] сделан в [26]).

Работа продолжает начатое [6, 7, 18] изучение соотношения полиморфизма, изоморфизма и

морфотропии в RF_3 и системах $RF_3-R'F_3$. Ранее задача стабилизации фаз $R_{1-x}R'_x F_3$ со структурой типа $\beta-YF_3$ изоморфными замещениями решалась [18] изучением систем GdF_3-RF_3 с близкими по ряду RF_3 . В данной работе число фаз в МП увеличено вдвое за счет систем из отдаленных по ряду RF_3 . Полиморфизм, изоморфизм и морфотропия впервые рассматриваются в периодической печати совместно на основе 20 изученных бинарных систем.

Цели сообщения: рассмотреть изменения полиморфизма и плавкости 16 трифторидов Y, La и 14 лантаноидов (Ln) гомологического ряда RF_3 ; обсудить изоморфизм ионов РЗЭ в системах $RF_3-R'F_3$ в связи со структурными подгруппами RF_3 и 10 типами систем; рассмотреть трансформацию фазовых диаграмм $RF_3-R'F_3$ с ростом разницы химического различия компонентов ΔZ_{\max} по атомным номерам R^{3+} и R'^{3+} ; обсудить соотношение основных морфотропных типов структур фаз $R_{1-x}R'_x F_3$ (LaF_3 и $\beta-YF_3$); выделить типы МП в системах GdF_3-TbF_3 и HoF_3-ErF_3 ; рассчитать границы МП фаз $R_{1-x}R'_x F_3$; обсудить соотношение полиморфизма, изоморфизма и морфотропии в некоторых системах $RF_3-R'F_3$; внести коррективы в определение истинной морфотропии.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД YF_3 , LaF_3 И 14 LnF_3

Понятие гомологии, имеющее в химии несколько значений, здесь применено к соединениям RF_3 с одинаковой формулой. Трифториды РЗЭ – гомологический ряд простейшего состава (RF_3) с ионным характером химической связи и минимальной разницей атомных номеров катионов соседних соединений: $\Delta Z = 1$. Длина ряда RF_3 одна из максимальных: 16 соединений. Максимально и число структурных типов RF_3 – три (без ScF_3).

Ряд RF_3 состоит из трех d -элементов: Sc, Y, La, и 14 f -элементов – лантаноидов (Ln) от Ce до Lu. Химическое родство РЗЭ базируется на электронном строении и выражается в помещении 15 элементов $^{57}La-^{71}Lu$ в одну клетку Периодической таблицы и их валентности $3+$.

Трифториды Y, La и Ln среди неорганических фторидов составляют ~60% от 27 компонентов систем MF_m-RF_n ($m, n \leq 4$), используемых для получения многокомпонентных кристаллических фторидных материалов [3]. Полиморфизм, изоморфизм и морфотропия обсуждаются на примере многочисленного семейства фторидов, имеющего фундаментальный и практический интерес.

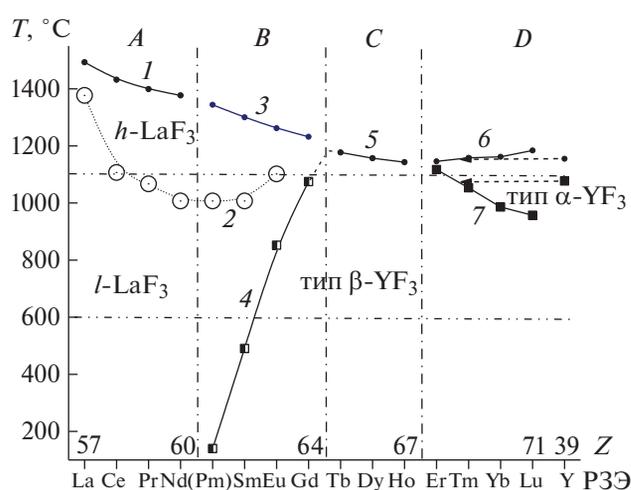


Рис. 1. Полная схема фазовых превращений в RF_3 [2, 27].

ПОЛИМОРФИЗМ И ПЛАВКОСТЬ В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ RF_3

Полиморфизм и плавкость RF_3 хорошо изучены [4–8]. Полиморфизм вызывается изменением интенсивного параметра состояния – температуры (T) – через геометрический фактор. С ростом T размер аниона растет быстрее, чем катиона [1]. Соотношение “ r_+/r_- ” падает, уменьшая КЧ и вызывая полиморфизм. При малом размере и низкой поляризуемости иона F^{1-} он может иначе реагировать на рост T , чем крупные анионы. Хотя зависимость r_+/r_- от T играет определяющую роль в триаде, она мало изучена.

Схема фазовых превращений (полиморфизм и плавление) RF_3 (без ScF_3) приведена на рис. 1 по [2, 6, 7, 27] в порядке роста Z (кроме YF_3). Изменение структур RF_3 отражается в разных наклонах их кривых плавления 1, 3, 5, 6. Исключение – кривые 1 и 3, описывающие RF_3 одного типа LaF_3 .

На нижней оси рис. 1 – условной изотерме комнатных температур – ряд RF_3 по рентгенографическим данным делится на две части: со структурой типа LaF_3 (тисонита) с $R = La-Nd$; со структурой типа $\beta-YF_3$ для остальных RF_3 с $R = (Pm), Sm-Lu$ и Y. Положение Pm не было определено.

Повышение T смещает границу перехода в RF_3 на четыре элемента вправо, рис. 1, кривая 4. Действия T и лантаноидного сжатия независимы, но суммируются в уменьшении относительного (к F^{1-}) размера R^{3+} . Оба фактора приводят к морфотропному переходу: тип $LaF_3 \leftrightarrow$ тип $\beta-YF_3$ (МП-I), который смещается с ростом T . Продолжение кривой 4 до пересечения с 5 на рис. 1 оценивает положение МП-I между GdF_3 и TbF_3 .

Второй раз диморфизм $\alpha \leftrightarrow \beta$ - RF_3 появляется у ErF_3 . Это МП-II: тип β - $YF_3 \leftrightarrow$ тип α - YF_3 (α - UO_3), кривая 7 на рис. 1, $R = Er-Lu$, Y . Причины диморфизма $\alpha \leftrightarrow \beta$ - RF_3 противоречивы. Изменение структуры только под действием T – полиморфизм. Изменение качественного состава (Z), вызывающее ту же структурную перестройку, – признак морфотропии. В.М. Гольдшмидт называет полиморфизм автоморфотропией.

Полиморфная перестройка структуры RF_3 провоцируется T , но ею же и ограничивается: достижение определенной величины r_+/r_- приводит к потере устойчивости кристаллической фазы и ее плавлению.

ИЗОМОРФИЗМ КАТИОНОВ РЗЭ В СИСТЕМАХ $RF_3-R'F_3$

Изоморфизм катионов РЗЭ возможен в бинарных $RF_3-R'F_3$ и более сложных системах, требуя как минимум двух разных РЗЭ. Низкие упругости паров RF_3 при температурах плавления (кроме ScF_3) относят системы $RF_3-R'F_3$ к конденсированному с $P = \text{const}$. Переход к системе $T-x$ увеличивает на единицу степень свободы. Изоморфное замещение – изменение концентрации x интенсивного параметра состояния.

Состав x фаз $R_{1-x}R'_x F_3$ в области их гомогенности меняется в пределах одной структуры до некоторого x . Меняя средний радиус катиона и r_+/r_- , состав готовит МП при x , разным для разных T . Изовалентный изоморфизм в ионных кристаллах гомологической серии RF_3 подчиняется геометрическому фактору в широких пределах Z [2, 17, 18, 20], падая с ростом ΔZ . Совершенный изоморфизм не охватывает все RF_3 , иначе не было бы МП.

Структурные подгруппы RF_3 . Изоморфизм ионов РЗЭ в системах $RF_3-R'F_3$ зависит от структуры компонентов (двойных соединений не обнаружено). Сочетания типов структур и модификаций делят ряд RF_3 на четыре структурные подгруппы (СП): A ($R = La-Nd$), B ($R = Pm-Gd$), C ($R = Tb-No$) и D ($R = Er-Lu, Y$) [6, 7], рис. 1. В СП A RF_3 имеют тип тисонита t (LaF_3) во всем интервале температур. В СП B – диморфные RF_3 с высокотемпературной формой типа t и низкотемпературной типа β - YF_3 . Подгруппа C с одной формой типа β - YF_3 . Наконец, RF_3 СП D диморфны – к типу β - YF_3 добавляется высокотемпературная форма типа α - YF_3 (α - UO_3).

Структурные подгруппы подчиняются внутрипериодной периодичности (ВП) заполнения $4f$ -подоболочек Ln [27]. Элементные составы подгрупп и их численность однозначно задаются ВП R^{3+} . Этим СП RF_3 выгодно отличаются от классификаций “кристаллохимической нестабильно-

сти” и “тетрад-эффекта”. *Структурные подгруппы*, разделенные тремя штрихпунктирами, не морфотропные группы: при трех типах структур границ должно быть две. Вопрос о числе морфотропных групп у RF_3 дискуссионный.

Полиморфизм, изоморфизм и морфотропия связаны со структурными особенностями окружения катионов в структурных типах RF_3 .

Десять типов систем $RF_3-R'F_3$. Анализ взаимного изоморфизма ионов РЗЭ в трех типах структур RF_3 основан на фазовых диаграммах систем $RF_3-R'F_3$. Из 15 RF_3 (без PmF_3 и ScF_3) формируются 105 систем, из которых изучены 34. Рассмотрение закономерностей изоморфизма в каждой из них – задача, выходящая за рамки этого сообщения. Наиболее полно это сделано в [2, 17]. Серия работ по количественным характеристикам изоморфизма и проявлениям морфотропии в системах $RF_3-R'F_3$ начата в [28].

Для настоящего рассмотрения достаточно типовых систем, представляющих парные сочетания RF_3 из четырех СП, по одной на каждый из 10 типов систем, представленных на рис. 2. На нем не видны различия некоторых систем в области более низких T , связанные с полиморфными превращениями. Номера типов систем указаны в правых верхних углах. Нумерация проводится достаточно произвольно, основываясь на алфавитной последовательности буквенных обозначений СП. Фазовые поля ss показаны надписями типов структур. При малых площадях полей тип LaF_3 обозначен как t - ss (*tysonite*), тип β - YF_3 как β - ss , а тип α - YF_3 (α - UO_3) как α - ss .

Различия топологии фазовых диаграмм связаны с фазовым составом – областями гомогенности фаз $R_{1-x}R'_x F_3$ и их структурой. Несмотря на пресловутую химическую близость соединений РЗЭ, химические взаимодействия RF_3 *a priori* не могут быть тривиальными: изменения размера R^{3+} дважды приводят к морфотропии, а $\sim 15\%$ -ная разница радиусов R^{3+} ограничивает изоморфизм RF_3 , далеко отстоящих друг от друга по ряду R^{3+} .

Топология фазовых диаграмм $RF_3-R'F_3$ подробно рассмотрена в [2]. Здесь обсудим общую оценку изоморфизма, представленную на рис. 2.

Трансформации фазовых диаграмм с ростом ΔZ_{max} R^{3+} и R^{3+} . Величина ΔZ определяет степень химического родства трифторидов РЗЭ, их структурные различия, выражающиеся в полиморфизме, а отсюда – степень совершенства изовалентного изоморфизма ионов РЗЭ.

Из 10 типов систем четыре составлены из RF_3 одинаковых СП: $A-A'$, $B-B'$, $C-C'$, $D-D'$. Остальные шесть типов из RF_3 разных СП: $A-B$, $A-C$, $A-D$, $B-C$, $B-D$, $C-D$. Иттрий ($Z = 39$) относится к СП D .

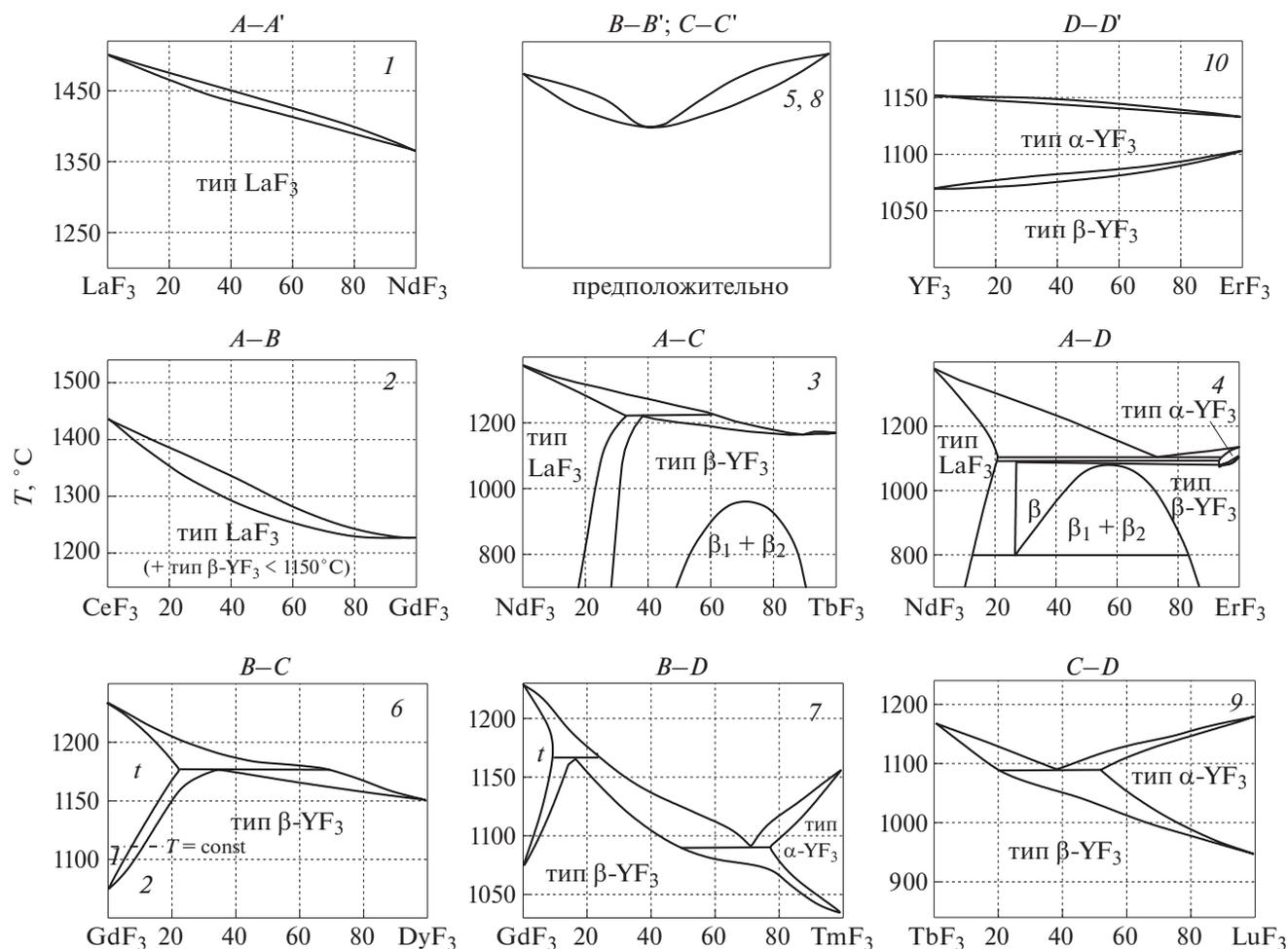


Рис. 2. Фазовые диаграммы 10 типов систем $RF_3-R'F_3$ [17, 18, 20–22].

ΔZ_{\max} – разница Z между первым компонентом СП и последним последующей СП, из которой берется второй компонент. ΔZ_{\max} отражают предельную степень химических различий RF_3 в типе систем. Рост ΔZ_{\max} вызывает снижение степени совершенства изоморфизма. ΔZ_{\min} задается разницей Z между последним компонентом СП и первым компонентом последующей СП. Она характеризует максимальное химическое родство RF_3 для данного сочетания.

Для парных сочетаний RF_3 из СП (систем) с соседствующими по ряду компонентами $\Delta Z_{\min} = 1$. Таких большинство: $A-A'$, $B-B'$, $C-C'$, $D-D'$, $A-B$, $B-C$, $C-D$. Для трех ($A-C$, $B-D$, $A-D$) ΔZ_{\min} растет от 4 до 8. Эти же сочетания имеют максимальные ΔZ_{\max} (от 9 до 14). В таких системах можно ожидать ограниченный изоморфизм и образование двойных соединений. Низкая изученность систем из далеко отстоящих по ряду RF_3 не позволяет оценить ограничения геометрического фактора изоморфизма.

Рисунок 2 показывает, что системы $RF_3-R'F_3$ при химическом родстве компонентов проявляют разнообразие типов фазовых диаграмм. Типы различаются по областям гомогенности, структуре твердых растворов (ss), наличию (отсутствию) морфотропных превращений и их типу.

Количественный анализ изоморфизма в системах $B-C$ и $B-D$. Начало количественным исследованиям изоморфизма и морфотропии в системах $B-C$ и $B-D$ из относительно близких RF_3 положила работа [18]. В каждой системе находятся две особые точки: предельный состав $t-ss$ (тип LaF_3) и состав с максимальной для данной системы температурой плавления фаз $R_{1-x}R'_xF_3$ $\beta-ss$ типа $\beta-YF_3$, рис. 2 (типы 6 и 7). Объединение координат особых точек систем GdF_3-RF_3 ($R = Tb, Ho, Er, Yb$) в группы приводило к выводам: тип структуры имеет свои значения Z_{cp} и радиуса катиона, при которых достигается максимальный изоморфизм; термическая устойчивость (плавление) насыщенных ss с одинаковой структурой

близка для фаз с разными Z_{cp} ; во всех типах структур Z_{cp} фаз с максимальной термической устойчивостью и взаимной растворимостью не целочисленны. Близость этих характеристик для разных систем при широком диапазоне изменения концентрации второго компонента в $\alpha\text{-(Gd}_{1-x}\text{R}_x\text{)F}_3$ (от 43 мол. % для TbF_3 до 4 мол. % для YbF_3) говорит об определяющем влиянии геометрического фактора в системах из относительно близко расположенных RF_3 на изоморфизм и термическую устойчивость фаз типа LaF_3 .

Распространять этот подход к оценке изоморфизма в системах $B-C$, $B-D$ на все 10 типов систем нельзя. В системах $A-C$ и особенно $A-D$ образуются фазы t - ss , не отвечающие критерию “оптимальных” средних радиусов и Z_{cp} , рассчитанных для $\text{GdF}_3\text{-RF}_3$ [18].

Большой материал [2, 17–22] по количественной характеристике изовалентного изоморфизма в системах $\text{RF}_3\text{-R}'\text{F}_3$ – предмет отдельной серии публикаций, начатой в [28].

МОРФОТРОПИЯ В ФАЗАХ $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{F}_3$ СИСТЕМ $\text{RF}_3\text{-R}'\text{F}_3$

Морфотропное превращение – основной предмет настоящего рассмотрения. Имеется несколько его определений, но все они расплывчаты. “Дискретно меняющийся состав” ограничен качественным (атомным номером Z). Условие изотермичности МП ($T = \text{const}$) не говорит о форме его реализации. Структура “меняется резко”, но степень реконструктивности в определении не оговорена. Для RF_3 известно плавное изменение КЧ катиона в пределах одного типа структуры, не отменяющее МП. Всеохватывающего определения морфотропного превращения структурного типа в гомологическом ряду ионных соединений не найдено.

Можно полагать, что это вызвано исторической сменой объектов. Первоначально были гомологические ряды соединений (минералов). Температура (из-за ее незнания) как фактор отсутствовала, и “мысленное” определение МП проводили по величине Z катионов.

Первыми сведениями о МП в ряду RF_3 были рентгенографические данные 60-х годов, полученные при комнатной температуре. Они делили ряд на две части: RF_3 типа LaF_3 с $R = \text{La-Nd (Pm)}$ и типа YF_3 с $R = \text{Sm-Lu, Y}$. Данных о полиморфизме RF_3 еще не было. Это деление видно на рис. 1, где горизонтальная ось – приближение к комнатной температуре – для ряда RF_3 приводит к единственному МП, что не соответствует действительности.

Это – следствие исключения температуры как фактора. Введем T и “мысленно” рассмотрим на

рис. 1 два изотермических сечения: $T = 600^\circ\text{C}$ (нижняя) и $T \sim 1100^\circ\text{C}$ (верхняя штрихпунктирная горизонталь). На нижнем структура меняется между SmF_3 (тип LaF_3) и EuF_3 (тип $\beta\text{-YF}_3$). На верхнем появляется МП между HoF_3 и ErF_3 : тип $\beta\text{-YF}_3 \rightarrow$ тип $\alpha\text{-YF}_3$ ($\alpha\text{-UO}_3$), но исчезает первый МП. Задав T наугад в “мысленном” поиске МП, видим, что попадание на него – дело случая.

В 30-х годах прошлого столетия В.М. Гольдшмидт заметил, что *истинный* МП реализуется только в бинарной T - x -системе, образованной компонентами разных морфотропных групп гомологического ряда соединений. Между ними образуются ограниченные ss . Химическая система добавляет к “мысленной” морфотропии «качественного состава» величину T как новый фактор. В системе к качественному (элементному) катионному составу Z прибавляется состав количественный, обычно задаваемый в мольных долях x второго компонента. Состав x не является новым фактором, продолжая шкалу качественного состава Z внутри системы в долях Z . Для этого выразим x в средних атомных номерах $Z_{\text{cp}} = (1-x)Z_1 + xZ_2$ (индексы 1 и 2 – первый и второй катион). На T - x -диаграмме находятся в равновесии ss с разными морфотропными структурами. Химическая система задает количественный состав x как фактор Z_{cp} изменения радиуса катиона и r_+/r_- .

Морфотропия, согласно определению, протекает при $T = \text{const}$. В изученных T - x ($P = \text{const}$) системах $\text{RF}_3\text{-R}'\text{F}_3$ фазовые реакции с условием $T = \text{const}$ – перитектическая и эвтектическая. Другие варианты (синтектика, монотектика) в них не найдены. В отличие от “мысленных” границ морфотропии “состава” (по Z) в гомологическом ряду соединений в образованной ими системе в координатах T - x оба условия истинного МП – T и x – определяются однозначно.

Истинная морфотропия в системах $\text{RF}_3\text{-R}'\text{F}_3$. Следуя В.М. Гольдшмидту, выберем системы для наблюдения истинной морфотропии. Их компоненты должны быть членами гомологического ряда. Желательно минимальное различие Z катионов соседних соединений. Ряды должны быть длинными и с максимальным количеством типов структуры. Всем пожеланиям соответствуют соединения только двух семейств f -элементов – лантаноидов ($4f$) и актиноидов ($5f$). Соединения актиноидов по причинам недоступности всего ряда непригодны. Системы $\text{RF}_3\text{-R}'\text{F}_3$ остаются единственной в Периодической системе возможностью прецизионного изучения соотношения полиморфизма RF_3 , изоморфизма в трех (без ScF_3) типах структур и морфотропии фаз $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{F}_3$.

Трифториды РЗЭ играют особую роль в изучении морфотропии, для которой до 80-х годов прошлого века не было объектов для перехода от

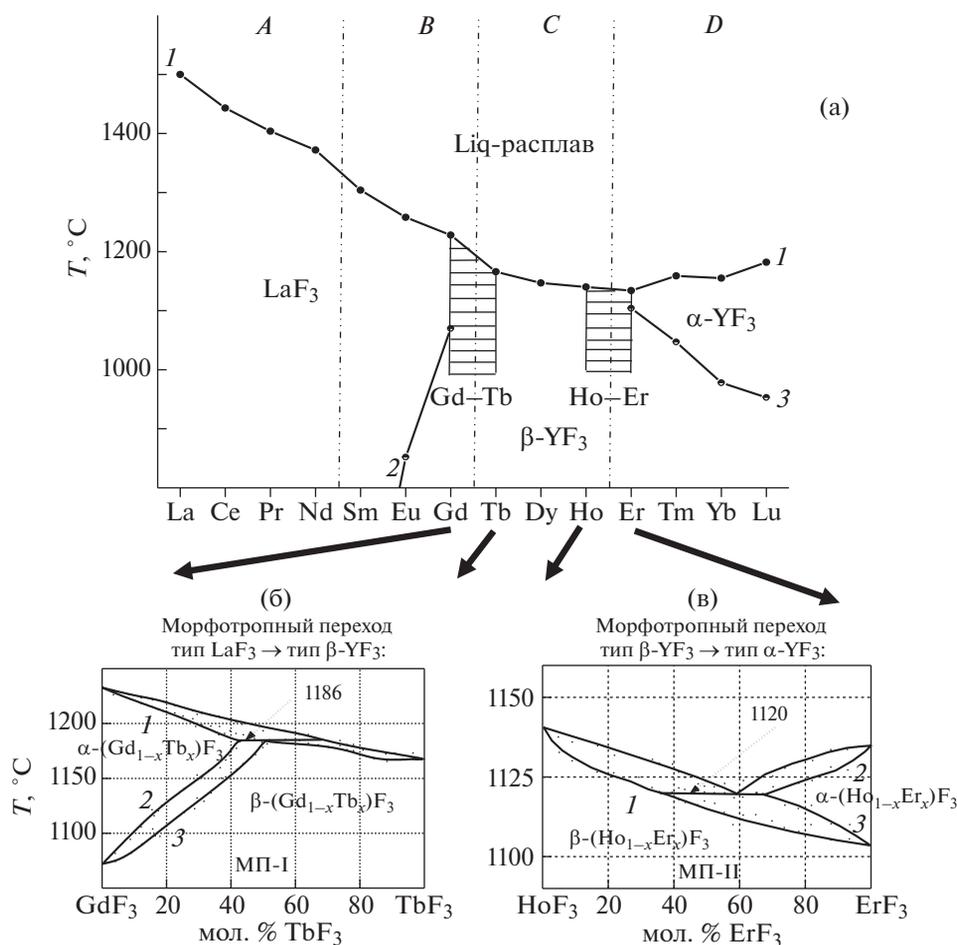


Рис. 3. Схема фазовых превращений в RF_3 (а) и морфотропные переходы типа $LaF_3 \leftrightarrow \beta-YF_3$ (МП-I) в системе GdF_3-TbF_3 (б) и типа $\beta-YF_3 \leftrightarrow \alpha-YF_3$ ($\alpha-UO_3$) (МП-II) в системе HoF_3-ErF_3 (в).

“мысленного” проведения границы МП к экспериментально определяемому. Причина — искажение фазовых переходов в RF_3 примесью кислорода.

Около трети систем $RF_3-R'_3F_3$ изучено, что позволяет “мысленную” взаимосвязь членов триады уточнить экспериментально. Принцип непрерывности Н.С. Курнакова и смена катиона по периоду делают системы $RF_3-R'_3F_3$ уникальными для точного определения границ МП ($\Delta Z \ll 1$).

Эта точность достигается в системах ${}^ZRF_3-{}^{(Z+1)}RF_3$ из фторидов соседних РЗЭ. Ряд RF_3 по Z (рис. 1 и 3) может рассматриваться как “квасисистема” LaF_3-LuF_3 . Она состоит из суммы расположенных подряд вдоль оси “состава” Z от 57 (La) до 71 (Lu) систем с $\Delta Z = 1$. Эта “квасисистема” имеет “фазы” трех типов структуры и два МП между ними.

Соотношения морфотропных структурных типов LaF_3 и $\beta-YF_3$. Рост T и Z приводит у RF_3 (без ScF_3) к трем морфотропным типам структур. Два

типа — LaF_3 и $\beta-YF_3$ — являются основными для RF_3 и $R_{1-x}R'_x F_3$. Третий тип $\alpha-YF_3$ ($\alpha-UO_3$) у RF_3 с $R = Er-Lu$, Y образуется при высоких температурах, не закаливается, и структура его не изучена. Четвертый — ScF_3 (тип ReO_3) — исключен из рассмотрения из-за отличий от других RF_3 .

Кристаллохимическое родство типов LaF_3 и $\beta-YF_3$ обсуждалось неоднократно [15, 29–31]. Оно проявляется в исчезающе малых теплотах полиморфных превращений $\alpha \leftrightarrow \beta$ -форм SmF_3 , EuF_3 , GdF_3 [4, 5]. Прототипом структур типа LaF_3 и $\beta-YF_3$ является высокотемпературная форма $h-LaF_3$ с соотношением параметров “малой” гексагональной ячейки: $a/c = \sqrt{3} = 1.732$. Исчезновение тройных осей снижает сингонию до ромбической у типа $\beta-YF_3$. Степень отклонения $\beta-RF_3$ от гексагональности дает отличие a/c от идеального. У SmF_3 $a/c = 1.515$, у HoF_3 — 1.465, а у LuF_3 всего 1.374.

Переход от типа LaF_3 к типу $\beta-YF_3$ осуществляется за счет подвижек катионов и анионов. По-

следние локализованы в плоскости ромбической установки (010). Смещения ионов фтора минимальны вдоль ромбической оси b . Изменения b по ряду β - RF_3 минимальны и близки к линейным [13, 15].

Скачок КЧ катиона при скачкообразном изменении его Z и радиуса обычен для гомологических рядов с большими ΔZ . Принадлежность ионов РЗЭ (R^{3+}) к особому химическому семейству Периодической системы f -элементов выделяет кристаллохимию RF_3 . Благодаря малому $\Delta Z = 1$ между соседними РЗЭ возникает уникальная особенность структуры RF_3 : КЧ катиона плавно меняется в пределах структурного типа в зависимости от размера R^{3+} [13, 15]. “Подгонка” КЧ под размер R^{3+} придает типу β - YF_3 толерантность – в нем кристаллизуются 12 RF_3 . Но это делает поправки ионных радиусов R^{3+} на КЧ неопределенными. В ряду RF_3 тип β - YF_3 “центральный”, от которого влево (уменьшение Z) и вправо (рост Z) проходят морфотропные изменения структурного типа RF_3 .

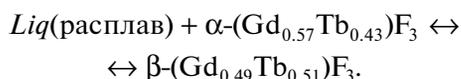
Таким образом, морфотропные типы структур RF_3 чрезвычайно близки. Несмотря на близость типов LaF_3 и β - YF_3 и отсутствие при МП скачка координационного числа катионов R^{3+} , морфотропия между ними наблюдается.

Морфотропные превращения в системах GdF_3 – TbF_3 и HoF_3 – ErF_3 . Для нахождения границ истинных МП нужны системы из компонентов по обе стороны границ морфотропных групп RF_3 [22]. При трех типах структуры границ две, как и “пограничных” систем. На рис. 3а две границы СП: вертикали между B и C и между C и D . Эти вертикали окружены двумя парами РЗЭ: Gd – Tb и Ho – Er , соединенными горизонтальной штриховкой.

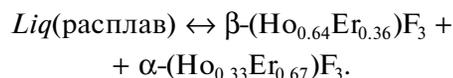
Компоненты системы GdF_3 – TbF_3 из B – C (рис. 3б) – последний фторид из B и первый из C , а системы HoF_3 – ErF_3 из C – D (рис. 3в) – последний из C и первый из D . Система (рис. 3б) моделирует МП: тип $LaF_3 \leftrightarrow$ тип β - YF_3 (МП-I), система (рис. 3в) – МП тип β - $YF_3 \leftrightarrow$ тип α - YF_3 (α - UO_3) (МП-II).

Системы из фторидов этих РЗЭ дают информацию о механизмах МП. Системы GdF_3 – TbF_3 и HoF_3 – ErF_3 представлены на рис. 3б и 3в соответственно. Их качественный состав меняется на $\Delta Z = 1$. Количественный состав дробит этот интервал на 0–100 моль. % (0–1 мол. доли x) компонента $R'F_3$.

В системе GdF_3 – TbF_3 МП-I реализуется как перитектическая фазовая реакция при $1186 \pm 10^\circ C$, описываемая уравнением



В системе HoF_3 – ErF_3 (рис. 3в) МП-II происходит по эвтектической реакции при $1120 \pm 10^\circ C$ по уравнению



МП-I и МП-II протекают в системах RF_3 – $R'F_3$ по инвариантным фазовым реакциям с участием расплава и двух насыщенных (для данной T) составов ss разных (морфотропных) типов структуры.

В изученных системах условия МП задаются значениями T перитектики или эвтектики; составами x и y равновесных фаз $R_{1-x}R'_x F_3$ и $R_{1-y}R'_y F_3$ с разной структурой при T перитектики (эвтектики); составом расплава третьей фазы, делающей МП инвариантным.

Сопоставление RF_3 и систем RF_3 – $R'F_3$ с изменением катионов по периоду показывает различие “мысленной” и истинной морфотропии для гомологических рядов RF_3 и $R_{1-x}R'_x F_3$. Если берется ряд RF_3 , высшая точность МП ограничивается величиной $\Delta Z = 1$. Термодинамическая оценка [22] дает МП между GdF_3 и TbF_3 на любом составе 0–100% TbF_3 . “Мысленная” граница по выделению из расплава GdF_3 (тип LaF_3) и TbF_3 (тип β - YF_3), пунктир на рис. 1, имеет ту же точность.

Если берется система ZRF_3 –($Z+1$) RF_3 , в данном случае GdF_3 – TbF_3 , в ней границы МП-I сужаются до $\sim 8 \pm 2$ мол. % TbF_3 вблизи состава 1 : 1. Для фазы типа LaF_3 $Z_{cp} = 64.43$. Для фазы типа β - YF_3 $Z_{cp} = 64.51$. Истинный МП-I имеет $\Delta Z = 0.08$. Система GdF_3 – TbF_3 дает обе границы МП и самый тугоплавкий состав $Gd_{0.49}Tb_{0.51}F_3$ ($Z = 64.51$). Тип β - YF_3 в ряду RF_3 не достигает максимальной устойчивости при целочисленных Z .

В системе такого же типа, но с МП-II, разница составов сосуществующих фаз больше и составляет ~ 30 мол. % ErF_3 . Центр тяжести МП-II близок к отношению 2 : 1. Для тисонитовой фазы $Z_{cp} = 67.67$, а для фазы типа β - YF_3 – 67.36. Для МП-II $\Delta Z = 0.31$, но и она много меньше единицы.

Изменение катионов в гомологическом ряду MCO_3 по второй группе Периодической системы можно осуществить только для “мысленного” способа, поскольку изучение “сухих” систем MCO_3 – $M'CO_3$ невозможно из-за термического разложения. Для пары $MgCO_3$ – $CaCO_3$ $\Delta Z = 8$ (катионы разделяет малый период), а для пары $CaCO_3$ – $SrCO_3$ $\Delta Z = 18$ (большой период).

Результаты “мысленного” и экспериментального приемов определения положения границ МП в ряду RF_3 не принципиальны. При “мысленном” проведении границы по одному фактору (составу Z) получаем приближение ~ 1 между Z и

$Z + 1$. Из эксперимента по системам $RF_3-R'_3F_3$ для двух составов $R_{1-x}R'_x F_3$ и $R_{1-y}R'_y F_3$ (или Z_{cp}) при истинной морфотропии границы много < 1 . В MCO_3 с $\Delta Z = 18$ о точности можно не говорить.

Принципиальна разница между приемами по T : при “мысленном” способе температура неизвестна, а при экспериментальном имеет определяемые и фиксированные значения.

Границы МП фаз $R_{1-x}R'_x F_3$. Дополним данные [18] по температурам МП-I и МП-II для систем GdF_3-RF_3 ($R = Tb, Ho, Er, Yb$) из компонентов, близких по ряду РЗЭ, системами из RF_3 , далеко отстоящих по ряду. Число фаз, участвующих в морфотропных реакциях, увеличивается более чем вдвое. Привести их детально, как для систем GdF_3-TbF_3 и HoF_3-ErF_3 , в этом сообщении не представляется возможным.

Сравним границы всех обнаруженных МП на графике $T-Z$. Обычно сравнение свойств соединений РЗЭ проводят в соответствии со шкалой их ионных радиусов r_R . Однако системы r_R для R^{3+} неадекватны. В системе [32] стремление к универсальности привело к поправкам, не приемлемым для R^{3+} [33]. Заменяем относительные величины r_R абсолютными средними Z_{cp} насыщенных фаз $R_{1-x}R'_x F_3$ разных структур (особые точки систем $RF_3-R'_3F_3$).

Z_{cp} в $R_{1-x}R'_x F_3$ дает непосредственно качественный и количественный состав фазы, когда компоненты соседствуют. Так, для системы GdF_3-TbF_3 состав фазы типа LaF_3 (${}^{64}Gd_{0.57}{}^{65}Tb_{0.43}$) F_3 описывается $Z_{cp} = 64.43$. Из нее следует, что $Z = 64$ для катиона ${}^{64}Gd$ первого компонента – GdF_3 , а 0.43 – атомная доля второго компонента ${}^{65}TbF_3$. Когда компоненты разнесены по ряду, для расчета Z_{cp} необходимо использовать общее уравнение Z_{cp} (см. выше).

В $R_{1-x}R'_x F_3$ реализуется набор Z_{cp} от ${}^{57}La$ до ${}^{71}Lu$. На рис. 4 в координатах $T-Z_{cp}$ приведены 23 фазы – участники МП. Они группируются вдоль шести вертикалей. Каждому МП отвечают две вертикали – границы двухфазной области. Рядом указаны соответствующие системы. Рисунок 4 включает в себя данные [18] по системам с RF_3 второй половины ряда, дополненные здесь некоторыми сочетаниями $A-C$ и $A-D$ с RF_3 начала ряда.

Первая пара вертикалей (МП-I) лежит вблизи $Z = 62$ (${}^{62}Sm$) и содержит данные по системам $A-C$ (NdF_3-TbF_3) и $A-D$ (NdF_3-ErF_3). Из рис. 2 видно, что в системах проявляется неустойчивость фаз β -($Nd_{1-x}R_x$) F_3 типа $\beta-YF_3$ в виде купола распада в первой и частичного обособления β_1 во

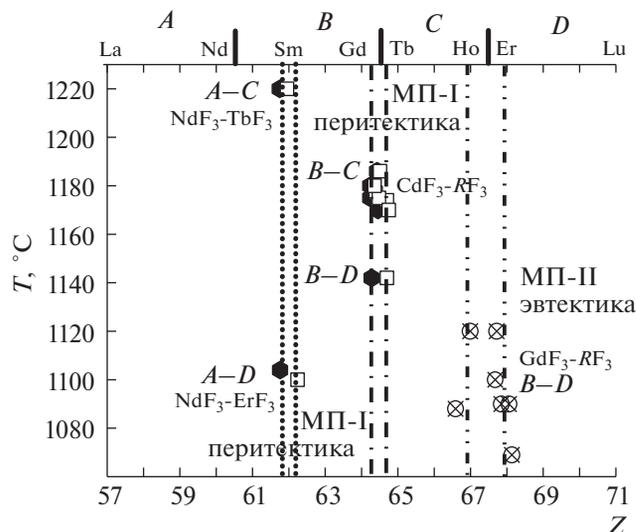


Рис. 4. Границы морфотропных превращений структурных типов в изученных системах $RF_3-R'_3F_3$ в шкале атомных номеров РЗЭ Z . Шестиугольники – фазы типа LaF_3 , квадраты – типа $\beta-YF_3$, кружки – типа $\alpha-YF_3$ ($\alpha-UO_3$).

второй. В системе NdF_3-YbF_3 (на рис. 2 нет) β_1 отрывается от β_2 .

Взаимодействием далеко отстоящих RF_3 получены $Nd_{0.7}Er_{0.3}F_3$, $Pr_{0.6}Er_{0.4}F_3$, $Pr_{0.5}Dy_{0.5}F_3$, $Se_{0.5}Dy_{0.5}F_3$, $Nd_{0.6}Ho_{0.4}F_3$, $Nd_{0.6}Ho_{0.4}F_3$, $Nd_{0.6}Y_{0.4}F_3$ [34, 35]. Все они без оснований трактуются как химические соединения. Природа фазы $Nd_{0.7}Er_{0.3}F_3$ как “обрывка” твердых растворов $\beta-Nd_{1-x}Er_xF_3$ в NdF_3-ErF_3 показана в [21], рис. 2. Остальные требуют изучения.

Вторая пара вертикалей отвечает МП-I в известной по [18] области $Z \sim 64-65$. Системы GdF_3-RF_3 ($R = Er-Lu, Y$) из сочетаний $B-C$ и $B-D$ наиболее изучены [17, 18, 20]. Морфотропная смена структуры через двухфазную область выделена на рис. 4 двумя вертикалями между $Z = 64$ (${}^{64}Gd$) и 65 (${}^{65}Tb$), не совпадающими с целочисленными Z . МП-I имеют близкие Z_{cp} и составы фаз, близки и температуры фазовых реакций [18].

Близость средних радиусов РЗЭ (соответственно, Z_{cp}) в твердых растворах, участвующих в МП, и T их разных типов (перитектического, эвтектического) [18] указывает на определяющее влияние геометрического фактора на пределы растворимости и термическую устойчивость фаз $R_{1-x}R'_x F_3$. Справедливость этого вывода ограничена сочетаниями $B-C$ и $B-D$.

Обнаружение в настоящей работе первой (слева) на рис. 4 пары вертикалей в районе ${}^{62}Sm$ на сочетаниях $A-C$ (NdF_3-TbF_3) и $A-D$ (NdF_3-ErF_3) стало неожиданностью. Это – неизвестный МП, увеличивающий число МП до трех. Число мор-

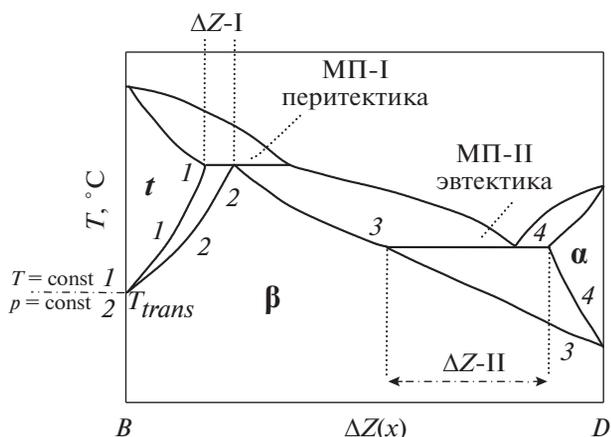


Рис. 5. Соотношение полиморфизма в RF_3 , изоморфизма в $R_{1-x}R'_x F_3$ и морфотропных превращений типа МП-I и МП-II в системах сочетания $B-D$ (схема).

фотропных групп уравнивается с числом СП, что возможно только в случае существования еще одного типа структуры RF_3 .

Четвертый тип структуры для RF_3 неизвестен. Возможный вариант – признание диморфизма RF_3 подгруппы A , отличающегося от диморфизма подгруппы B , – близок к реальности. Фториды типа LaF_3 с $R = La-Eu$ по [8] вблизи температуры плавления имеют “размытый” переход между формами $h-LaF_3 \leftrightarrow l-LaF_3$, рис. 1, кривая 2. Он не является переходом 1-го рода, но подвижки ионов регистрируются структурным анализом и ионной проводимостью.

Предел устойчивости типа LaF_3 в фазе $Nd_{0.82}Yb_{0.18}F_3$ ($Z = 61.8$) отвечает МП между PmF_3 и SmF_3 . Это близко, но не совпадает с границей СП A и B . Вопрос о третьем МП у RF_3 остается открытым из-за недостатка данных.

Изученность систем $RF_3-R'F_3$ (34 из 105) [17–22] мала для анализа морфотропии в системах с разнесенными по ряду RF_3 (СП $A-C, A-D$).

Выводы. Границы составов и T МП в RF_3 и $R_{1-x}R'_x F_3$ из близких по ряду RF_3 определены однозначно (рис. 3): МП-I между GdF_3 и TbF_3 ($Z_{cp} = 64.43-64.51$; при $1186 \pm 10^\circ C$), МП-II между HoF_3 и ErF_3 ($Z_{cp} = 67.67-67.36$; при $1120 \pm 10^\circ C$) [18]. МП-II дает меньшую точность. МП-I для далеко отстоящих NdF_3-YbF_3 смещается для $t-ss$ к $Z = 61.8$ (около ^{62}Sm).

Внутренняя периодичность границ МП-I и МП-II. Структурные подгруппы порождаются ВП заполнения $4f$ -подоболочки Ln [27]. Определяемая СП морфотропия в RF_3 и $R_{1-x}R'_x F_3$ может быть связана с ВП Ln . МП-I в системе GdF_3-TbF_3 на границе СП B и C совпадает с делением внутрипериодной периодичности РЗЭ на Се- и Tb-подсемей-

ства, на что впервые указали в [22]. МП-II между HoF_3 и $\beta-ErF_3$ коррелирует с изменением хода V_{form} от Z изоструктурных RF_3 , причина которого – немонотонные изменения $R^{3+}-F^{1-}$ -расстояний с ростом Z [13, 15]. Положение этой границы МП совпадает с границей между СП C и D . Положение обоих МП-I и МП-II коррелирует с внутрипериодной периодичностью Ln .

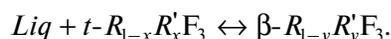
СООТНОШЕНИЕ ПОЛИМОРФИЗМА, ИЗОМОРФИЗМА И МОРФОТРОПИИ В НЕКОТОРЫХ СИСТЕМАХ $RF_3-R'F_3$

Порознь полиморфизм и изоморфизм в рядах RF_3 и $R_{1-x}R'_x F_3$ рассмотрены выше. Сопоставим три категорийных явления в одной системе с обоими типами МП-I и МП-II. Компоненты такой системы должны иметь: полиморфные переходы с модификациями разной структуры; изоморфные замещения во всех типах структур; МП между структурами всех типов.

Трифториды РЗЭ отличаются от гомологических рядов простых соединений со сменой катионов по группе Периодической системы тем, что имеют смену Z катионов по периоду с малыми ΔZ . Гомологический ряд RF_3 в системах $RF_3-R'F_3$ дал уникальную возможность установить механизмы истинных МП, недоступных для “мысленного” подхода к морфотропии.

В сочетании $B-D$ полиморфны оба компонента. Изоморфизм проявляется в трех типах структур: совершенный в изоморфном типе $\beta-YF_3$ ($\beta-ss$) и ограниченный в типах LaF_3 ($t-ss$) и $\alpha-YF_3$ ($\alpha-UO_3$) ($\alpha-ss$), рис. 5. МП-I и МП-II можно реализовать в любой системе из $B-D$. Одна из них GdF_3-TmF_3 на рис. 2 (тип 7) взята за основу схемы рис. 5. Для краткости используем обозначения B и D как компоненты, помня, что в системах за ними стоят соответствующие RF_3 . Интервал Z на рис. 5 ограничен $^{64}Gd-^{71}Lu$ – РЗЭ второй половины ряда, системы с фторидами которых изучены.

Полиморфизм у B и D инвариантен. В системе $B-D$ на рис. 5 из точки T_{trans} полиморфного превращения B выходят моновариантные кривые 1 и 2, описывающие зависимости от состава x температур перехода фазы $t-R_{1-x}R'_x F_3$ типа LaF_3 и $\beta-R_{1-y}R'_y F_3$ типа $\beta-YF_3$. Двухкомпонентные твердые растворы $\beta-ss$ и $t-ss$ наследуют структуры модификаций B и D , стабилизирующиеся в $T-x$ -координатах изменением x . В $\beta-ss \leftrightarrow t-ss$ -переходе участвуют те же типы структур, что и у B , но он идет через двухфазную область. Кривые доходят до перитектики (жирная линия на рис. 5), где начинается МП-I:



Зеркально аналогичные фазовые изменения $B-D$ (рис. 5) происходят на основе D . Кривые 3 и 4 приводят к трехфазному равновесию:



Тип МП определяется соотношением температур плавления компонентов и перехода. МП-I перитектический, когда его T находится между температурами плавления компонентов. Когда она ниже, переход становится эвтектическим (МП-II).

Морфотропия в системе $T-x$ определена: температурой фазовой реакции (МП-I перитектика и МП-II эвтектика); составами 1 и 2 равновесных фаз $t-ss$ и $\beta-ss$ разных (морфотропных) структур, насыщенных при T перитектики, и составами 3, 4 – при T эвтектики; двухфазной областью превращений $t-ss \leftrightarrow \beta-ss$ или $\alpha-ss \leftrightarrow \beta-ss$, задающей границы МП.

В исторически первом определении морфотропии для гомологических рядов простых соединений “изотермичность” не могла привязываться к фазовой реакции, которой у них, как у однокомпонентных фаз, нет. Для минералов со сложным катионным составом (аналоги химических систем) температурные условия морфотропии оставались неизвестными, поскольку не были изучены фазовые диаграммы.

На фазовой диаграмме системы $T-x$ “изотермичность” морфотропии определяется однозначно: это “температура инвариантной фазовой реакции расплава и фаз двух морфотропных типов структур разного состава”. Каждому из составляющих триады на фазовой диаграмме соответствует геометрический образ (принцип соответствия). На рис. 5 это:

- полиморфизм компонента – точка T_{trans} ;
- полиморфизм фаз $R_{1-x}R'_x F_3$ – кривые 1–4;
- изоморфизм – области гомогенности фаз $t-ss$, $\beta-ss$ и $\alpha-ss$;
- морфотропные изменения структуры – горизонталь: МП-I – перитектическая; МП-II – эвтектическая.

Бинарные системы необходимы для определения температур МП и их фазовых механизмов (перитектика или эвтектика). Только в системах $T-x$ может наблюдаться изоморфизм, а следовательно, и вся триада.

Полиморфизм в RF_3 и $R_{1-x}R'_x F_3$ регулируется температурой T через соотношение радиусов “катион/анион” (r_+/r_-). Изоморфизм в $R_{1-x}R'_x F_3$ регулирует структуру составом x через то же соотношение r_+/r_- , готовя с T морфотропное превращение. Морфотропию фаз в системах $RF_3-R'F_3$ регулируют T и состав через r_+/r_- . Изменение r_+/r_- с T играет определяющую роль в полимор-

физме, изоморфизме, морфотропии. Сжимаемость, термическое расширение и другие аналогичные характеристики RF_3 изучены мало.

Выводы. Полиморфизм, изоморфизм и морфотропия в бинарных системах в координатах $T-x$ ($P = \text{const}$) различаются степенью свободы. Полиморфизм компонента $t-B \leftrightarrow \beta-B$ инвариантен (вырождение бинарной системы с $x = 0$). В системе $B-D$ полиморфизм твердых растворов $t-R_{1-x}R'_x F_3 \leftrightarrow \beta-R_{1-y}R'_y F_3$ моновариантен, изоморфизм бивариантен (поля $t-ss$, $\beta-ss$ и $\alpha-ss$), а МП-I ($Liq + t-ss \leftrightarrow \beta-ss$) и МП-II ($Liq \leftrightarrow \alpha-ss + \beta-ss$) инвариантны.

Отношения полиморфизма RF_3 , $R_{1-x}R'_x F_3$ и МП-I и МП-II в системах $RF_3-R'F_3$ из сочетаний $B-C$ и $B-D$ позволяют уточнить определение истинной морфотропии для бинарных систем. Введение в определение истинной морфотропии температуры применимо и к “мысленной”. Проблема в том, что для классических случаев морфотропии карбонатов и им подобных соединений определение T не всегда выполнимо технически.

Морфотропия – изменение структуры с дискретным изменением состава фаз в $T-x$ -системе ($P = \text{const}$) из соединений гомологического ряда при температуре инвариантной фазовой реакции.

В определение не внесены “качественного и (или) количественного состава” – они связаны и являются одним фактором. Не внесено “участие расплава”, так как такие реакции возможны и в твердом состоянии. “Резкое изменение структуры” исключено потому, что оно не отвечает, в частности, ряду RF_3 , в котором МП меняет структуры подвижками ионов без скачка КЧ.

Морфотропные переходы при высоких температурах с участием расплавов затрудняют сравнение морфотропных структур фаз – высокотемпературных структурных исследований RF_3 нет, и структурный механизм их морфотропии не ясен.

Гомологические ряды соединений $4f$ -элементов по *периоду* определяют морфотропию с точностью выше любых рядов с изменением катионов по *группам* Периодической системы. “Мысленный” метод проводит границы морфотропии в таких рядах с точностью от $\Delta Z = 8$ (короткий период) до 18 (длинный период). Температуры МП он не определяет вовсе.

Системы $RF_3-R'F_3$ дают точность определения истинной морфотропии в RF_3 и $R_{1-x}R'_x F_3$, по температуре равную точности дифференциально-термического анализа (до $\pm 5^\circ\text{C}$), а по ΔZ до ~ 0.1 . Соотношения полиморфизма, изоморфизма и морфотропии основаны на экспериментальных фазовых диаграммах систем $RF_3-R'F_3$ из СП $B-C$ и $B-D$. Изучение систем $RF_3-R'F_3$ с далеко отстоящими по ряду РЗЭ (из СП $A-C$, $A-D$) углубит информацию по триаде.

Автор глубоко благодарен своему учителю — академику А.В. Новоселовой и выражает признательность В.С. Сидорову, А.К. Галкину и И.Д. Ратниковой за большой вклад в изучение систем $RF_3-R'F_3$.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. М.: изд-во МГУ, 1987. 476 с.
2. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2000. 520 p. (www.books.google.ru/books/rare_earth_trifluorides).
3. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 2001. 460 p. (www.books.google.ru/books/rare_earth_trifluorides).
4. Spedding F.H., Henderson D.C. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2476.
5. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C. et al. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
6. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steinberg D.V. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 191.
7. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 201.
8. Greis O., Cader M.S.R. // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
9. Konings R.J.M., Kovacs A. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Ed. Gscheidner K.A. Amsterdam; N.-Y., Oxford. 2003. V. 33. Ch. 213. P. 147.
10. Oftedal I. // Z. Phys. Chem. 1929. B. 5. № 3–4. S. 272.
11. Zalkin A., Templeton D.H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 10. P. 2453.
12. Соболев Б.П., Федоров П.П. // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 3. С. 624.
13. Соболев Б.П., Гарашина Л.С., Федоров П.П. и др. // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 4. С. 751.
14. Буквецкий Б.В., Гарашина Л.С. IV Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Душанбе. 29 сент.—3 окт. 1975. Тез. докл. М.: Наука, 1975. С. 29.
15. Гарашина Л.С., Соболев Б.П., Александров В.Б., Вишняков Ю.С. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 2. С. 294.
16. Соболев Б.П., Федоров П.П., Сеницын Б.В., Шахкаламян Г.С. IV Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Душанбе. 29 сент.—3 окт. 1975. Тез. докл. М.: Наука, 1975. С. 28.
17. Соболев Б.П., Федоров П.П., Галкин А.К. и др. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 198.
18. Соболев Б.П., Сидоров В.С., Федоров П.П., Икрами Д.Д. // Кристаллография. 1977. Т. 22. Вып. 5. С. 1009.
19. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Ikrami D.D. et al. EUCHEM Conf. on the Chemistry of the Rare Earths. Matinyrland-Helsinki. Finland. May 30–June 2. 1978. P. 134.
20. Сидоров В.С., Федоров П.П., Икрами Д.Д., Соболев Б.П. // V Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Днепрпетровск. 27–30 июня 1978. Тез. докл. М.: Наука, 1978. С. 258.
21. Галкин А.К., Сидоров В.С., Икрами Д.Д. и др. // VI Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Новосибирск. 21–23 июля 1981. Тез. докл. Новосибирск. 1981. С. 118.
22. Федоров П.П., Соболев Б.П. // Кристаллография. 1995. Т. 40. Вып. 2. С. 315.
23. Соболев Б.П. Автореферат дис. “Нестехиометрия в системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов” д-ра хим. наук. М.: Ин-т кристаллографии РАН, 1978. 48 с.
24. Fedorov P.P. // Russ. J. Inorgan. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. 268.
25. Ranieri I.M., Baldochi S.L., Klimm D. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181. P. 1070.
26. Fedorov P.P. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 2700.
27. Соболев Б.П. // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 701.
28. Соболев Б.П. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 373.
29. Mansmann M. // Z. Kristallogr. 1965. B. 122. № 5–6. S. 375.
30. Schlyter K. // Arkiv Kemi. 1953. V. 5. № 1. P. 61.
31. Буквецкий Б.В., Гарашина Л.С. // IV Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Душанбе. 29 сент.—3 окт. 1975. Тез. докл. М.: Наука, 1975. С. 29.
32. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
33. Greis O., Petzel T. // Z. Anorgan. Allgem. Chem. 1974. B. 403. № 1. S. 1.
34. Okamura K. // Chem. Industry. 1972. V. 23. № 5. P. 628.
35. Okamura K., Yajima S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. V. 46. № 6. P. 1531.