——— ОБЗОРЫ ——

УДК 546.65; 548.32; 548.326

# НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДАХ: 4. НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ АНИОННОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В *R*F<sub>3</sub> (*R* – Y, La, *Ln*)

# © 2021 г. Б. П. Соболев<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия

\**E-mail: sobolevb@yandex.ru* Поступила в редакцию 14.05.2019 г. После доработки 06.07.2020 г. Принята к публикации 08.07.2020 г.

Ahuohhaa нестехиометрия в неорганических фторидах – замещение F<sup>1–</sup> на O<sup>2–</sup> в анионной подрешетке. Все семейства фторидов имеют начальную стадию анионной нестехиометрии (HCAH), рассмотреную для трифторидов редкоземельных элементов (P39 – *R*F<sub>3</sub>). Частичное замещение F<sup>1–</sup> на O<sup>2–</sup> в *R*F<sub>3</sub> возникает при реакциях с парами H<sub>2</sub>O при нагреве (пирогидролиз), обменных реакциях *R*F<sub>3</sub> с *R*<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в расплавах, гидротермальных растворах, твердой фазе, при механохимическом синтезе. Механизм HCAH – образование оксофторидов *R*F<sub>3 – 2x</sub>O<sub>x</sub>, тип которых и сроение структурно обусловлены кристаллическими формами *R*F<sub>3</sub>. На основе тисонитовых форм *tys-R*F<sub>3</sub> (*R* = La–Gd, тип LaF<sub>3</sub>) образуются конгруэнтно плавящиеся *tys-R*F<sub>3 – 2x</sub>O<sub>x</sub>. Изоструктурные им бертоллидные фазы ~*tys-R*F<sub>3 – 2x</sub>O<sub>x</sub>, плавящиеся инконгруэнтно выше соответствующих *R*F<sub>3</sub>, образуются с *R* = Tb–Ho. Эффект стабилизации *tys-R*F<sub>3 – 2x</sub>O<sub>x</sub> "вверх" по температуре (+ $\Delta T_{fus}$ ) меняется по ряду РЗЭ немонотонно с максимумом ~100°C в районе Gd–Tb. Замещения F<sup>1–</sup> → O<sup>2–</sup> нет в формах β-*R*F<sub>3</sub> (*R* = Er–Lu, Y) типа β-YF<sub>3</sub>. Фазы α-*R*F<sub>3 – 2x</sub>O<sub>x</sub> типа α-YF<sub>3</sub> (α-UO<sub>3</sub>) плавятся инконгруэнтно и распадаются при высоких температурах. Продукты HCAH в *R*F<sub>3</sub> могут служить источником новых конгруэнтно плавящихся фтор-кислородных материалов.

DOI: 10.31857/S0023476121030243

#### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Стадийность анионной нестехиометрии в  $RF_3$ 

2. Бескислородные трифториды РЗЭ

3. Методы изучения начальной стадии анионной нестехиометрии (HCAH) в *R*F<sub>3</sub>

4. Механизм НСАН в  $RF_3$  и нестехиометрические фазы  $RF_{3-2x}O_x$ 

4.1. Термические характеристики  $RF_{3-2x}O_x$  (сравнение с  $RF_3$ )

4.2. Термическая устойчивость фаз *tys*- $RF_{3-2x}O_x$  (изменения по ряду РЗЭ)

Заключение

#### введение

Сообщение продолжает обзоры по нестехиометрии в неорганических фторидах (**HФ**) [1, 2], дополняя монографии [3, 4] с данными исследований катионной нестехиометрии в Институте кристаллографии РАН (**ИК РАН**) до 2001 г., а также обзор [5] по анионной нестехиометрии в  $MF_2$ (M = Ca, Sr, Ba). Рассмотрена начальная стадия анионной нестехиометрии (**HCAH**) в трифторидах ( $RF_3$ ) 15 редкоземельных элементов (**P3**Э, R), исключая ScF<sub>3</sub> и PmF<sub>3</sub>. Это обширное химическое семейство соединений P3Э сыграло особую роль в изучении катионной нестехиометрии в HФ [3].

Трифториды редкоземельных элементов (RF<sub>3</sub>) составляют ~60% от 27 МF<sub>m</sub>, используемых для фторидных многокомпонентых кристаллических материалов [4]. Несмотря на интерес к  $RF_3$  как к компонентам систем, кристаллическим матрицам и активаторным ионам фотоники, исследования самих соединений и фазовых диаграмм систем  $MF_m - RF_3$  (и более сложных) с их участием сдерживались отсутствием данных о фазовых переходах (ФП) в них. К середине 80-х годов прошлого столетия признанной схемы плавления и полиморфизма для 17 RF<sub>3</sub> не существовало. С 1966 по 1976 г. предложены четыре несовместимых схемы ФП в RF<sub>3</sub>. Прием выбора "лучших" температур из противоречивых данных не работал – в надежности каждого определения не сомневались. Причина разногласий была объективна. НСАН в *R*F<sub>3</sub> (кислородное "загрязнение") оказалось такой причиной.

Основные примеси в соединениях – катионы. От них можно очистить вещество (до какого-то предела), будучи уверенным в сохранении чистоты. В НФ появляется анионная примесь (кислород) – единственная летучая примесь, которая накапливается в кристалле по ходу эксперимента. Концентрация структурно фиксированного (изоморфного) кислорода растет, пока есть внешние источники и не насыщен продукт НСАН – оксофторид. Управляет кислородным "загрязнением" начальная стадия.

*Изучение НСАН в*  $RF_3$  началось в ИК РАН в 70-х годах прошлого столетия для R = Gd, Tb, Ho, Er, Y. Группа в ИК РАН была не единственной в мире, получившей бескислородные  $RF_3$ . Но она одна продолжила изучение механизма замещения  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ , показав структурную обусловленность НСАН, т.е. зависимость химической природы и строения фаз  $RF_{3-2x}O_x$  от атомного номера РЗЭ *Z* и кристаллических структур соответствующих  $RF_3$ .

Исследования НСАН и фазовых превращений в  $RF_3$  [6, 7] основаны на получении бескислородных  $RF_3$ . Определены истинные температуры плавления и полиморфизма  $RF_3$ , показано, что механизм начальной стадии замещения  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ заключается в образовании оксофторидов  $RF_{3-2x}O_x$ во всех пяти изученных системах  $RF_3 - R_2O_3$  (была известна одна с Gd), выявлена структурная обусловленость продуктов НСАН исходными  $RF_3$ .

В те годы исследования фазовых диаграмм систем  $RF_3 - R_2O_3$  и их областей вблизи  $RF_3$  велись и другими коллективами, изучавшими отдельные  $RF_3$ . В литературе нет целостной картины HCAH во всем ряду  $RF_3$  и, как следствие, понимания ее роли в термическом поведении  $RF_3$  и систем с их участием.

Результатом такой ситуации стала недавняя публикация (2008 г.) фазовой диаграммы системы  $GdF_3$ —LuF<sub>3</sub> [8]. Ranieri I.M. и др. вместо  $GdF_3$  в качестве компонента ошибочно использовали  $GdF_{3-2x}O_x$ . Они не знали ни работ [6, 7] (в журнале, где опубликована [8]), ни [9] по фазовым диаграммам 34 систем  $RF_3$ — $R^2F_3$ , полагая, что изучили систему  $GdF_3$ —LuF<sub>3</sub> впервые. Анализ допущенных в [8] ошибок из-за незнания процессов HCAH в  $GdF_3$  проведен в [10].

Пример не единственный, хотя и яркий, показывает, что предпринятое здесь впервые изложение систематических данных о HCAH в  $RF_3$  всего ряда остается актуальным для высокотемпературной химии трифторидов РЗЭ, расширяя знания об анионной нестехиометрии в них.

Обзоры по НСАН  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  в простых  $MF_2$  [5] и  $RF_3$  (настоящий обзор) являются также первой попыткой объединения катионной нестехиометрии во фторидах [1, 3] с анионной.

Цели настоящей работы: представить обзор данных о HCAH – замещении  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  в  $RF_3$ ; рассмотреть механизм HCAH по результатам изучения областей систем  $RF_3-R_2O_3$  с R = La, Gd, Ho, Y (представители структурных подгрупп  $RF_3$ ); проследить связь структуры  $RF_{3-2x}O_x$  с формами  $RF_3$  (структурную обусловленность HCAH); сравнить температуры полиморфных и морфотропных переходов в  $RF_{3-2x}O_x$  с  $RF_3$  по ряду РЗЭ; проанализировать изменения термической стабильности  $tys-RF_{3-2x}O_x$  продуктов HCAH в  $RF_3$  по всему ряду РЗЭ.

### 1. СТАДИЙНОСТЬ АНИОННОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ В *R*F<sub>3</sub>

В системах  $RF_3 - R_2O_3$  по содержанию кислорода выделяются три стадии замещения  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ . Конечная — полное замещение с образованием оксидов (у большинства РЗЭ это  $R_2O_3$ ). Промежуточная — образование *ROF* и близких составов, имеющих малые области гомогенности, склонных к упорядочению, полученых в виде монокристаллов. Стадия проявляется у всех  $RF_3$ .

За реакцией замещения  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  в НФ утвердилось название "пирогидролиза". Это не совсем корректно прежде всего по приставке "пиро", поскольку, как увидим далее, нагрев для этого не обязателен. Термин охватывает широкий круг различных реакций. Он не определяет принадлежность реакции к собственно гидролизу, требующему воды в определенном состоянии. Он не делает различия между системами с паровой фазой, закрытыми системами, не различает состояний продуктов реакций. Он не учитывает химических различий между газообразными продуктами, определяющими тип реакции (гидролиз или окисление). Механизмы изоморфного вхождения кислорода и его источники различны, часто они не определены. Объединяющими описанные способы замещения  $F^{1-} \to O^{2-}$  признаками являются продукты, одинаковые во всех случаях – оксофториды разного состава и структуры на промежуточной и оксиды на конечной стадии. Учитывая общепринятость термина "пирогидролиз", будем использовать его для любой реакции получения оксофторидов.

Конечная стадия пирогидролиза  $RF_3$  парами воды до  $R_2O_3$ . Систематическое изучение конверсии НФ в оксиды парами воды инициировано Манхэттенским проектом (1942–1945). Извлечению урана гидрофторированием урановых руд потребовался быстрый и точный контроль полноты реакции. Реакция фторидов при нагреве с парами воды упрощала аналитику фтора. Методика оказалась применимой и к  $RF_3$ . Для всех фторидов выбран нагрев при 1000 ± 25°C. Условия и техника анализа на фтор во фторидах металлов (включая РЗЭ) реакцией с парами воды опубликованы в 1954 г. [11]. Статья вышла много позже отчетов по проекту (Manhattan Project CC-1981 Oct. 10, 1944; CC1983-Nov. 10, 1944; CC-2723, June 30, 1945), закрепляющих приоритет. Пирогидролизу подвержены все НФ. Их различает кинетика реакции, изученная в [11] на порошках. Наиболее стабильные 34 фторида разделены на трудно и легко (к ним отнесены  $RF_3$ ) гидролизуемые.

Пирогидролиз  $RF_3$  при 975  $\pm$  25°C изучен в [12]. Кинетика реакции делит  $RF_3$  на две группы. К легко гидролизующимся (<30 мин) отнесены:

$$ScF_3 > LuF_3 > CeF_3 > YbF_3 > HoF_3 >$$
  
>  $TbF_3 > TmF_3 > GdF_3 > DyF_3$ 

(в порядке возрастания времени). Труднее гидролизуются (45–150 мин):

$$SmF_{3} > YF_{3} > NdF_{3} > EuF_{3} > PrF_{3} > LaF_{3}$$

Фториды РЗЭ цериевой подгруппы требуют более высоких температур реакции, чем иттриевой, что коррелирует с температурами плавления  $RF_3$ . Данные [11, 12] по склонности  $RF_3$  к пирогидролизу практически совпадают.

Промежуточная стадия пирогидролиза  $RF_3$  до ROF парами воды. В системах  $RF_3$ —ROF образуются оксофториды с разными соотношениями F: O (ROF:  $RF_3 = 3:1;4:1;6:1$  и др.). Данные об их числе, составах, строении, термическом поведении и изменениях по ряду РЗЭ противоречивы. Во многом это обусловлено трудностями достижения равновесных состояний.

Фазам *ROF* промежуточной стадии, начиная с 1941 г., посвящено много работ. История синтеза *ROF* и других оксофторидов из  $RF_3$  и  $R_2O_3$  (до 1971 г.) подробно изложена в обзоре Л.Р. Бацановой [13], чья группа с Химического факультета МГУ внесла большой вклад в исследование этого раздела.

Стадийность анионной нестехиометрии в  $RF_3$  наиболее систематически изучена для пирогидролиза в системах " $RF_3$ —пары воды". В них содержание кислорода растет до *ROF* (катион : анион = = 1:2), что выделяет его в стадию:

$$RF_3 + H_2O \rightarrow ROF + 2HF^{\uparrow}.$$

Пирогидролиз  $RF_3$  парами  $H_2O$  для синтеза *ROF* первым использовал в 1951 г. В.Х. Захаризен [14], получив LaOF нагревом в течение ~30 ч LaF<sub>3</sub> при 920°C в атмосфере воздуха. Медленное протекание реакции позволило получать промежуточные составы с заданными содержаниями кислорода, останавливая процесс. Синтез YOF из YF<sub>3</sub> при 500°C потребовал ~50 ч. Работа инициировала серию исследований, обсуждение которых выходит за рамки работы.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

Об индивидуальности *R*OF свидетельствует получение [15] их микрокристаллов (до 1 мм<sup>3</sup>) с R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er из раствора в расплаве  $R_2O_3$  с флюсом из смесей PbO/PbF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при охлаждении от 1340°C со скоростью 3 град/ч. Крупные кристаллы LaOF: Nd<sup>3+</sup> (диаметром 6 мм) выращены в [16] из расплава методом направленной кристаллизации. Их температура плавления определена как ~2000°C.

Анионная нестехиометрия "глубокой" (промежуточной) стадии стабилизирует "вверх" по температуре структурный тип CaF<sub>2</sub> у *R*OF с 50%-ным замещением  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ . Это делает флюоритовые *R*OF доминирующими среди нестехиометрических фаз с анионной нестехиометрией аналогично флюоритовым  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  и Na<sub>0.5-x</sub> $R_{0.5+x}F_{2+2x}$  в катионной нестехиометрии.

Краткий обзор химических взаимодействий  $RF_3$  с  $H_2O$  при высоких температурах показывает, что фазовый, химический состав и структура оксофторидных фаз в средней области систем  $RF_3$ —  $R_2O_3$ , несмотря на многочисленные исследования, нельзя считать хорошо установленными.

Учитывая направленность настоящего обзора на НСАН в  $RF_3$  и  $RF_{3-2x}O_x$  с малым содержанием кислорода, закончим рассмотрение ROF — промежуточной "глубокой" стадии пирогидролиза  $RF_3$  парами воды, имеющих в первом приближении постоянный состав и структуру типа CaF<sub>2</sub>.

Основную неопределенность пирогидролиза фторидов парами воды вызывают особенности подвижного компонента – воды. Нагретый (чаще перегретый) водяной пар – это не та вода, от которой происходит "гидролиз". Говоря о пирогидролизе фторидов, надо учитывать изменения свойств воды с температурой и давлением. Данные о состоянии воды, в принципе хорошо изученном, в анализе реакций  $F^{1-} \rightarrow OH^{1-}$  и  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  не использовались. Нагретая вода – ионная жидкость, реакция которой с фторидом приводит к замещению  $F^{1-} \rightarrow OH^{1-}$ . Это близко к гидротермальным условиям минералообразования, в которых часто наблюдается изоморфизм  $OH^{1-}$  и  $F^{1-}$ .

Неопределенность введения кислорода во фторид, возможного в формах гидроксила ( $F^{1-} \rightarrow \rightarrow OH^{1-}$ ) и кислорода ( $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ ), связана с водой.

*Механогидролиз*  $RF_3$ *до* ROF. Нагрев не является обязательным условием замещения  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  во фторидах. Механохимическим синтезом (**МХС**) из La $F_3$  и La $_2O_3$  получен LaOF [17]. Из монокристаллов Ca $F_2$  и La $F_3$  MXC [18] синтезирована фторпроводящая тисонитовая фаза La $_{1-y}Ca_yF_{3-y}$ , с увеличением времени помола частично переходящая в LaOF (тип Ca $F_2$ ). По аналогии с пирогидролизом реакцию образования LaOF назвали

"механогидролизом" [18]. Источник воды – атмосферная влага при отборе проб для изучения кинетики МХС. Механогидролиз в [18] относится к системам "фторид—вода", но с водой не в паровой фазе и не нагретой. МХС используют для получения нанокерамических фторпроводящих твердых электролитов ([19] и др.) с катионной и анионной нестехиометрией.

Замещение  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  в  $RF_3$  открывает начальная стадия, ставшая самой загадочной в химии  $RF_3$ . В то время как промежуточная стадия открыта в начале, а конечная в середине 50-х, открытие начальной состоялось для отдельных РЗЭ лишь в середине 80-х годов прошлого столетия, а полное исследование для всего ряда РЗЭ не завершено и сейчас.

Для установления влияния небольших содержаний кислорода на  $\Phi\Pi$  в  $RF_3$  нужно было получить бескислородные  $RF_3$ .

## 2. БЕСКИСЛОРОДНЫЕ ТРИФТОРИДЫ РЗЭ

Номинально бескислородными  $RF_3$  для физико-химических исследований резонно считать те, в которых примесь кислорода не меняет температуры ФП в пределах точности дифференциальнотермического анализа (ДТА). Этот критерий условен, так как основан на меняющейся величине — точности метода ДТА.

"Загрязнение" фторидов кислородом как проблему мирового масштаба для химии фторидов РЗЭ оценил О. Грейс в обзоре по состоянию химии RF<sub>3</sub> в 1982 г. [20]. К началу 90-х только три научных группы в мире работали с минимально гидролизованными RF<sub>3</sub>, позволявшими изучать их высокотемпературную химию. Они синтезировали номинально чистые по кислороду  $RF_{3}$ , подтвердив это анализами. В [20] названы группы F.H. Spedding (Ames Lab, США) и Б.П. Соболева (ИК РАН, Россия), плавившие фториды, и группа О. Грейса ( $\Phi P \Gamma$ ), получавшая  $RF_3$  в виде порошков. Оценка [20] не учитывала научных коллективов и фирм по росту кристаллов фторидов, получавших чистые по кислороду RF<sub>3</sub> без их анализа.

Глубина очистки  $RF_3$  от кислорода в Ames Lab [21, 22] и ИК РАН [6, 7] существенно различается. Это вызвано разной длительностью (22 и 4 ч) и эффективностью (динамическая и статическая фторирующие атмосферы) реакций фторирования. В результате в [21, 22] достигнута на порядок более глубокая очистка (в среднем 0.003 мас. % или 30 *ppmw*), чем в [6, 7] (в среднем 0.040 мас. % или 400 *ppmw*). Более высокая точность определения температур превращений (±3°С) получена [21, 22] сочетанием ДТА и калориметрии. В [6, 7] эта точность ±10°С, а в [23] – ±8°С (по ДТА).

Температуры  $\Phi\Pi RF_3$  определены группой О. Грейса [23] на стандартной установке ДТА с оксидной керамикой, но каждый образец заваривался в платиновую ампулу. Открыты "размытые"  $\Phi\Pi$  у  $RF_3$  с R = La-Eu. О степени очистки от кислорода судили по близости температур  $\Phi\Pi$  к [21, 22] и [6, 7]. В среднем температуры превращений, полученные [23], ближе к [21, 22], чем к [6, 7]. Сравнение позволяет считать цифровые данные трех групп совпадающими. Все группы разными способами достигли очистки  $RF_3$  от кислорода до значений, достаточных для использования их в исследованиях по высокотемпературной химии  $RF_3$ и получении оптических монокристаллов.

#### 3. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ НСАН В RF3

Степень пирогидролиза  $RF_3$  зависит от метода исследования. Работа [24] по рентгенографии порошка  $RF_3$  – лучшая иллюстрация разного содержания кислорода в трифторидах РЗЭ, изученных разными методами. Технические особенности методик термического изучения  $RF_3$ , обсуждаемые ниже, остаются возможными источниками ошибок и сегодня.

Высокотемпературная рентгенография (метод порошка) для изучения полиморфных переходов в *R*F<sub>3</sub> *in situ* была применена в 1966 г. [24]. Впервые установлена принадлежность α-"*R*F<sub>3</sub>" к определенным типам структур. Кавычки обозначают, что изученные образцы являются не RF<sub>3</sub>, как полагали авторы, а  $RF_{3-2x}O_x$  – продуктами НСАН. В [24] дополнили рентгеновские данные по "мнимому" полиморфизму *R*F<sub>3</sub> их температурами плавления по данным ДТА [25]. Содержание кислорода в  $RF_3$ , полученных [24] от этой группы, достигало 200-750 рртw. Об этом позже сообщили в [21, 22], получив более чистые по кислороду  $RF_3$  и сделав анализы всех  $RF_3$ , синтезированных в Ames Lab в 1961 и 1971 г. Для RF<sub>3</sub> (синтез которых разделен десятилетием и разницей примеси кислорода в среднем более чем на порядок!) температуры плавления совпали в пределах ошибкок ДТА. Таким образом, приводимые в [24] температуры  $\Phi\Pi$  одних и тех же  $RF_3$ , полученные разными методами, делятся на ошибочные и приемлемые. Цитируемые по [25] температуры плавления *R*F<sub>3</sub> с кислородом (ДТА) приемлемы. При рентгенографических анализах in situ пирогидролиз приводит к дальнейшему росту содержания кислорода и делает результаты неприемлемыми как по температурам полиморфных превращений, так и по образованию некоторых фаз  $RF_{3-2x}O_x$  со структурами, которых нет у  $RF_3$ .

Рассмотрим, как проявлялся пирогидролиз  $RF_3$  в установках для ДТА.

Коммерческие установки для ДТА содержат тепловые и электрические изоляторы из оксидной керамики, способные функционировать в обычной атмосфере. Сильный пирогидролиз в стандартной установке ДТА с керамическими деталями описали в [26], сравнив анализ некоторых  $RF_3$  в открытом тигле и запаянной платиновой ампуле. В [3] показано, что измеренные в [26] при последовательных нагревах температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -"GdF<sub>3</sub>" в открытом тигле следуют зависимостям температур распада GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> от концентрации кислородам составом.

Насыщение кислородом происходит для разных РЗЭ при 4–8 мол. %  $R_2O_3$ . Для GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> оно отвечает  $x \sim 0.17$  (~5.5 мол. % Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Это значительно выше 750 *рртw* кислорода [21], которые не влияют в пределах ошибки ДТА на температуры плавления  $RF_3$ . Керамические детали коммерческих установок ДТА вносят изменения в состав образцов.

Метод ДТА фторидных систем с построением фазовых диаграмм использовался в 50-е годы в Манхэттенском проекте группой R.E. Thoma (ORNL) для поиска низкоплавких смесей фторидов. Поэтому созданная ими установка для ДТА фторидов имела низкий температурный потолок — 1100°С. Анализ велся в открытых графитовых или никелевых тиглях. Влага вымораживалась жидким N<sub>2</sub>. Главная мера против пирогидролиза фторирование каждого состава перед анализом расплавом бифторида аммония, помещаемым в тигель на 4 ч при 550°С. Для уточнения температур превращений использован градиентный отжиг в Ni-капиллярах [27]. О том, что анионная нестехиометрия не была подавлена, говорят фазовые диаграммы с ошибочными данными по полиморфизму RF<sub>3</sub>, плавкости и даже фазовому составу систем: LiF-RF<sub>3</sub>, NaF-RF<sub>3</sub>; KF-RF<sub>3</sub> [28-35] и др. Фазовые диаграммы систем с частично гидролизованными компонентами "RF3" потребовали серьезной ревизии.

Причины разногласий ДТА и рентгенографических исследований одних и тех же образцов  $RF_3$  заключаются в кинетике термообработки при ДТА и высокотемпературной рентгенографии. ДТА требует быстрого нагрева (10–20 град/мин). При рентгенографии нагрев медленный из-за контроля равновесия и фазового состава. Рентгенограмма выше температуры перехода снимается долго (одновременной регистрации рефлексов еще не было). Развитая поверхность и длительность контакта с атмосферой объясняют высокую степень замещения  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  при более низкой температуре.

Экспресс-установка для ДТА фторидов разработки ИК РАН обеспечила изучение фазовых диаграмм более 200 систем  $MF_m - RF_n$  ( $m \le n \le 4$ ) из тугоплавких гидролизующихся фторидов с катионной нестехиометрией [3]. Она оказалась пригодной и для изучения НСАН в  $RF_3$  [6, 7].

Установка разработана и изготовлена в ИК РАН автором обзора с коллегами [36]. Главные отличия от коммерческих — контролируемая атмосфера, начинавшаяся с вакуума, и конструкционные материалы теплового узла. Рабочая атмосфера создавалась гелием или аргоном.

Установка отвечала ряду технологических и ситуативных требований. Технологическое – подавление пирогидролиза до допустимого уровня (подтверждено анализами [7]). Он был достигнут ранее в установках для роста кристаллов фторидов из расплава, у которых для установки ДТА заимствованы графитовый нагреватель и тепловой экран из прутков молибдена. Исключение для оксидных электро- и теплоизолирующих материалов состояло в использовании плавленой (метод Вернейля) крупнозернистой керамики из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для W–Re-термопар использовались "бусы" из монокристаллов сапфира. В установке ДТА допустимы фторирующие атмосферы, чем пользовались редко.

Ситуативное требование — высокие темпы изучения фазовых диаграмм из-за жесткой мировой конкуренции при поиске новых кристаллов и решении задач уточнения ФП (разница составов достигала 1 мол. %).

Наиболее времязатратная процедура вакуумной камеры ДТА – изменение составов образцов. После каждого измерения камера со специальной атмосферой открывается, в нее помещается тигель с новым составом и снова создается нужная атмосфера. Для изменения состава сбросом в тигель компонента создан дозатор, позволяющий изучать до 20 составов без разгерметизации камеры. Эффект интенсификации ДТА от дозатора повысил производительность в 5-6 раз (выше стандартной). Экспресс-установка ДТА ИК РАН не имеет мировых аналогов среди коммерческих приборов по производительности, устойчивости к агрессивным расплавам и воспроизводимости при температурном потолке ~1700°С, минимальному пирогидролизу и возможности использования фторирующих атмосфер.

Анионная нестехиометрия и высокотемпературные измерения ионной проводимости кристаллов на основе  $RF_3$ . Чувствительность ДТА в определении влияния НСАН на температуры плавления  $RF_3$  превышает ошибки ДТА при содержаниях кислорода в  $RF_{3-2x}O_x$  на уровне  $x \ge 0.01-0.02$ . Это отвечает ~0.10-0.15 мас. %  $O_2$  (1000-1500 ppmw), близкому, по мнению [7, 21, 22, 37], к допустимым содержаниям кислорода в  $RF_3$ .



**Рис. 1.** Участок фазовой диаграммы системы  $LaF_3-La_2O_3$  вблизи  $LaF_3$  (схематически по [40]).

Чувствительность ДТА к НСАН нельзя назвать высокой. Есть методы изучения пирогидролиза фторидов, основанные на других свойствах, чем теплоты реакций. Среди них внимания заслуживает ионная проводимость.

#### 4. МЕХАНИЗМ НСАН В $RF_3$ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ $RF_{3-2x}O_x$

Вместо глубокой очистки  $RF_3$  для исследования HCAH методом ДТА в ИК РАН выбран путь введения в расплав номинально бескислородных  $RF_3$  дозированных количеств  $R_2O_3$  (намного превышающих его примесные содержания в  $RF_3$ ). Обменная реакция дает фазы  $RF_{3-2x}O_x$ , определение температур плавления и распада которых и есть установление механизма влияния анионной нестехиометрии на ФП в  $RF_3$  через образование оксофторидов различного химического типа и строения.

Анионная нестехиометрия и температуры плавления фаз  $RF_{3-2x}O_x$ . Качественно влияние кислорода на температуры плавления  $RF_3$  замечено в [38, 39]. Рассмотрим области систем  $RF_3-R_2O_3$ , относящихся к представителям четырех структурных подгрупп  $RF_3$  (R = La, Gd, Ho, Y).

Система LaF<sub>3</sub>—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (область вблизи LaF<sub>3</sub>) изучена ДТА до 1600°С [40]. Часть системы на рис. 1 (полностью не публиковалась) содержит фазу LaF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub>, имеющую при температуре эвтектики 1530 ± 5°С область гомогенности ~6 мол. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с максимумом на 1537 ± 5°С и распадающуюся при охлаждении.

Распад  $CeF_{3-2x}O_x$  наблюдался в кристаллах  $CeF_3$  для позитронно-эмиссионного томографа (ПЭТ) в [41]. Пример брака из-за рассеивающих свет частиц кислородсодержащей фазы в кристалле-сцинтилляторе  $CeF_3$  виден на рис. 2а. Фазовый состав частиц установить не удалось. Полное фторирование реактива  $CeF_3$  дает прозрачные элементы для ПЭТ (рис. 26).

Хотя из систем  $RF_3-R_2O_3$  с R = La-Sm изучена одна (R = La), можно полагать (принцип непрерывности), что участки систем с другими  $RF_3$  цериевой подгруппы подобны части  $LaF_3-La_2O_3$  на рис. 1 по [40].

Система GdF<sub>3</sub>–Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (область вблизи GdF<sub>3</sub>) – первая из  $RF_3-R_2O_3$ , для которых ДТА показано существование HCAH в GdF<sub>3</sub> [42] в форме образования  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> – твердого раствора на основе  $\alpha$ -GdF<sub>3</sub> (тип LaF<sub>3</sub>). Замещение F<sup>1–</sup>  $\rightarrow$  O<sup>2–</sup> сопровождается ростом температуры плавления  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> до максимума (1325 ± 5°C при 4.5 мол. % Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Кислород стабилизирует структуру LaF<sub>3</sub> в  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> "вверх" по температуре (рис. 3а) на величину (92 ± ± 5°C), намного превышающую ошибку ДТА. Полученные в [42] температуры максимума на кривых плавкости  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> и ее распада



**Рис. 2.** Кристаллы: а – бракованный элемент кристалла-сцинтиллятора CeF<sub>3</sub> для ПЭТ с неоднородным распределением оксидной фазы (направление кристаллизации снизу вверх); б – рабочий элемент из CeF<sub>3</sub> для ПЭТ из [41].

2021





Рис. 3. Участки фазовых диаграмм систем  $RF_3 - R_2O_3$  вблизи  $RF_3$  (R = Gd, Ho, Y) по [6].

(897°С) подтверждены в [6, 7] (1320 и 888°С соответственно, рис. 3а).

Влияние кислорода на термическое поведение  $RF_3$  аналогично влиянию примесей алиовалентных катионов. Термическая стабилизация катионной нестехиометрией типа LaF<sub>3</sub> особенно эффективна в  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  (M = Ca, Sr, Ba) с образованием анионных вакансий:  $R^{3+} + F^{1-} \rightarrow M^{2+} + V_F$ [6, 7, 43–46].

Система HoF<sub>3</sub>—Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (область вблизи HoF<sub>3</sub>). Фаза HoF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> типа LaF<sub>3</sub> топологически отличается от  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> тем, что отделена от HoF<sub>3</sub> двухфазной областью (рис. 36). Между HoF<sub>3</sub> и HoF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> образуется эвтектика. Кислород в HoF<sub>3</sub> (в пределах точности ДТА) не растворяется.

Механизм анионной нестехиометрии (образование  $RF_{3-2x}O_x$ ) для HoF<sub>3</sub> (и III структурной подгруппы  $RF_3$  с R = Tb-Ho) отличается от II структурной подгруппы  $RF_3$  с R = Sm-Gd. Ромбический HoF<sub>3</sub> (тип β-YF<sub>3</sub>) индифферентен к замещению  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  во всем интервале температур.

При увеличении содержания  $Ho_2O_3$  до ~5 мол. % (мольная доля кислорода,  $x \sim 0.15$ ) тип LaF<sub>3</sub> стабилизируется в оксофторидной бертоллидной фазе ~*tys*-HoF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub>, которая плавится инконгруэнтно на 7 ± 5°C выше, чем бескислородный HoF<sub>3</sub> [6]. Она распадается при 1082 ± 5°C. Полученные в [6] кристаллы HoF<sub>3</sub> содержали 0.005 мас. % кислорода (50 *ppmw*).

Появление бертоллида ~tys-HoF<sub>3 – 2x</sub>O<sub>x</sub> однозначно связано с полиморфизмом  $RF_3$ . Деление фаз на *дальтониды* и *бертоллиды* (предложено H.C. Курнаковым) в литературе встречается редко, хотя термин *berthollides* вошел в IUPAC Inor-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

ganic Rules (1960), где им присвоен знак тильда (~). Бертоллиды играют особую роль среди нестехиометрических фаз с катионной и анионной нестехиометрией. Понятие о бертоллидах удобно и информативно при описании топологии систем  $MF_m - RF_n$  и  $RF_3 - R_2O_3$ .

Стабилизация анионной нестехиометрией структуры LaF<sub>3</sub> у бертоллидов ~*tys*-*R*F<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> присуща только *R*F<sub>3</sub> типа β-YF<sub>3</sub> из III структурной подгруппы (*R* = Tb-Ho). Образование фаз ~*tys*-*R*F<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> не наблюдается для IV структурной подгруппы β-*R*F<sub>3</sub> (*R* = Er-Lu, Y), имеющих тот же тип β-YF<sub>3</sub>.

Система  $YF_3-Y_2O_3$  (область вблизи  $YF_3$ ). Фаза  $\alpha$ -YF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> со структурой  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> ( $\alpha$ -UO<sub>3</sub>) по [24, 47] является продуктом HCAH на основе высокотемпературных  $\alpha$ -*R*F<sub>3</sub>. В системе с YF<sub>3</sub> (рис. 3в) растворение Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> понижает температуру эвтектического плавления до 1128 ± 5°C ( $\alpha$ -YF<sub>3</sub> плавится при 1152 ± 5°C). В пределах точности ДТА фазы  $\beta$ -YF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> нет.

Анионная нестехиометрия и температуры распада фаз  $RF_{3-2x}O_x$ . Расторможенный полиморфизм  $RF_3$  середины ряда позволил определить ДТА температуры эвтектоидного распада фаз  $RF_{3-2x}O_x$  (R = Gd, Ho, Y), рис. 3.

Система  $LaF_3-La_2O_3$  (область вблизи  $LaF_3$ ). Распад  $LaF_{3-2x}O_x$  происходит в области низких температур и методом ДТА не фиксируется.

Система GdF<sub>3</sub>—Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (область вблизи GdF<sub>3</sub>). Фаза  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> с ~3.5 мол. % Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> распадается по эвтектоидной схеме при 888 ± 5°C (рис. 3а), что на 187 ± 5°C ниже температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -GdF<sub>3</sub> (1075 ± 5°C [6]). Кислород в  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> сильно



Рис. 4. НСАН в  $RF_3$  (R = La-Lu). Температуры фазовых превращений  $RF_3$  и  $RF_{3-2x}O_x$ : кривая A – температуры плавления бескислородных  $RF_3$ ; B, C – температуры полиморфных превращений бескислородных  $RF_3$ , по [7]; D – "диффузные" фазовые превращения по [23]; E: точки 6 – температуры плавления  $RF_{3-2x}O_x$  по [7]; 7 – температуры конгруэнтного плавления tys-GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> по [42]; кривая F: точки 4 – температуры распада  $RF_{3-2x}O_x$  по [24]; с ло данным ДТА [6]; 7 – температуры распада  $RF_{3-2x}O_x$  по [42]; Горизонтальная штриховка – фазы tys- $RF_{3-2x}O_x$  по [42]; Горизонтальная  $RF_{3-2x}O_x$  по данным ДТА [6]; 7 – температуры распада rys-GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> по [42]; Соризонтальная  $RF_{3-2x}O_x$  по данным дТА [6]; 7 – температуры распада rys-GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> по [42]; Соризонтальная  $RF_{3-2x}O_x$  по данным дТА [6]; 7 – температуры распада rys-GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> по [42]; Соризонтальная  $RF_{3-2x}O_x$  по  $RF_{3-2x}O_x$  по [42]; Соризонтальная  $RF_{3-2x}O_x$  по  $RF_{3-2x}O_x$  по  $RF_{3-2x}O_x$  по [42]; Соризонтальная  $RF_{3-2x}O_x$  по  $RF_{3-2x}O_x$  по  $RF_{3-2x}O_x$  по [42]; Соризонтальная  $RF_{3-2x}O_x$  по  $RF_{3-2x}O_x$   $RF_{3-2x}O_x$  RF

расширяет устойчивость типа LaF<sub>3</sub> "вниз" по температуре. НСАН в GdF<sub>3</sub> сопровождается вхождением в  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> до ~5 мол. % Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Разнонаправленное влияние HCAH на температуры плавления GdF<sub>3</sub> (повышение) и полиморфизма (понижение) вызывает максимальный (среди всех  $RF_3$ ) разброс литературных данных по температурам полиморфизма "загрязненного" кислородом "GdF<sub>3</sub>". Опубликованные температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -"GdF<sub>3</sub>" группируются около двух значений: 900 и 1070°С. Первое близко к распаду насыщенного кислородом  $\alpha$ -GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> (888 ± 5°С, рис. 3а), а второе совпадает с полиморфизмом чистого GdF<sub>3</sub> (1070 ± 5°С) [6, 7].

Система  $HoF_3$ — $Ho_2O_3$  (область вблизи  $HoF_3$ ). Бертоллид ~*tys*- $HoF_{3-2x}O_x$  типа  $LaF_3$  (по [24]) отделен от  $HoF_3$  двухфазной областью (рис. 36). Фаза ~*tys*- $HoF_{3-2x}O_x$  распадается по эвтектоидной схеме при 1082 ± 5°C.

Система  $YF_3 - Y_2O_3$  (область вблизи  $YF_3$ ). В системе (рис. 3в) растворение  $Y_2O_3$  в  $\alpha$ - $YF_3$  (тип  $\alpha$ -UO<sub>3</sub>) немного (на 15 ± 5°C) понижает температуру  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $YF_3$  до эвтектоидного распада  $\alpha$ - $YF_{3-2x}O_x$ 

СОБОЛЕВ

при 1055  $\pm$  5°C (по сравнению с  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -YF<sub>3</sub> при 1070  $\pm$  5°C).

*Выводы.* НСАН стабилизирует тип LaF<sub>3</sub> у  $RF_{3-2x}O_x$  "вверх" и "вниз" по температуре. Области систем, примыкающих к четырем представителям структурных подгрупп  $RF_3$  (R = La, Gd, Ho, Y), показывают, что анионная нестехиометрия влияет на температуры плавления  $RF_{3-2x}O_x$  через два разнонаправленных фактора: уменьшение ионного радиуса  $R^{3+}$  по ряду РЗЭ, требующего замены типа LaF<sub>3</sub> на структуру с более низким координационных вакансий  $2F^{1-} \rightarrow O^{2-} + V_F$ . Устойчивость типа LaF<sub>3</sub> "продлевается" на R = Tb-Но в виде образования бертоллидов ~*tys*- $RF_{3-2x}O_x$ .

# 4.1. Термические характеристики $RF_{3-2x}O_x$ (сравнение с $RF_3$ )

Для понимания механизма HCAH в  $RF_3$  через образование фаз  $RF_{3-2x}O_x$  на рис. 1 и 3 рассмотрены участки фазовых диаграмм четырех систем  $RF_3-R_2O_3$  (R = La, Gd, Ho, Y) [6] с представителями всех структурных подгрупп  $RF_3$ .

На рис. 4 представлены термические характеристики  $RF_{3-2x}O_x$  для всех изученных 10 систем  $RF_3-R_2O_3$  (с La, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y).

Из областей фазовых диаграмм выбраны особые точки — температуры конгруэнтного плавления и распада насыщенных кислородом  $RF_{3-2x}O_x$ . По оси абсцисс в порядке роста атомного номера Z отложены 14 РЗЭ от La до Lu, по оси ординат — температуры ФП  $RF_3$  и  $RF_{3-2x}O_x$ .

Уменьшение (лантаноидное сжатие) ионных радиусов  $R^{3+}$  с ростом Z приводит к смене у  $RF_3$  (без ScF<sub>3</sub>) трех типов: тисонита (LaF<sub>3</sub>),  $\beta$ -YF<sub>3</sub> и  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> ( $\alpha$ -UO<sub>3</sub>). Структурные поля типов  $RF_3$  на рис. 4 даны символами их представителей. Ряд  $RF_3$  разбит [7] на четыре структурных подгруппы I–IV, разделенные штрих пунктирными вертикалями (не соответствуют морфотропным превращениям). В порядке роста Z подгруппы включают в себя:

- подгруппа I: *R*F<sub>3</sub> (*R* = La–Nd) со структурой тисонита (LaF<sub>3</sub>);

– подгруппа II: диморфные  $RF_3$  (R = Sm-Gd) с низкотемпературной  $\beta$ - $RF_3$  типа  $\beta$ - $YF_3^{82}$  и высокотемпературной формой  $\alpha$ - $RF_3$  типа La $F_3$ ;

— подгруппа III:  $RF_3$  (R = Tb-Ho) с одной формой типа  $\beta$ -YF<sub>3</sub>;

— подгруппа IV: диморфные  $RF_3$  (R = Er-Lu, Y) с  $\beta$ - $RF_3$  типа  $\beta$ -YF<sub>3</sub> и высокотемпературной  $\alpha$ - $RF_3$  типа  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> ( $\alpha$ -UO<sub>3</sub>) [47].

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

Чтобы не усложнять рисунок, не нанесены данные для  $YF_3$ , размещающегося между  $HoF_3$  и  $ErF_3$  с близкими температурами переходов.

На рис. 4 впервые приведено сравнение термических характеристик изученных  $RF_{3-2x}O_x$  с бескислородными  $RF_3$ . Он получен двумя проецируемыми одна на другую T—x-плоскостями. На первой плоскости температуры плавления  $RF_3$ (кривая A) по [6, 7, 21–23], полиморфных переходов  $\beta$ - $RF_3$  (R =Sm–Gd) в высокотемпературные  $\alpha$ - $RF_3$  (кривая B) и температуры полиморфных переходов  $\beta$ - $RF_3$  (R =Er–Lu, Y) в  $\alpha$ - $RF_3$  типа  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> ( $\alpha$ -UO<sub>3</sub>) (кривая C). Кривые B и C охватывают температуры полиморфных превращений  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $RF_3$ двух структурных подгрупп II и IV, разделенных III подгруппой TbF<sub>3</sub>, DyF<sub>3</sub> и HoF<sub>3</sub>. Кривая D отражает "диффузные"  $\Phi\Pi$  по [23].

На второй T-x-плоскости представлены результаты НСАН в  $RF_3$ .

Повышение температур плавления  $(T_{fus}) RF_{3-2x}O_x$ . Кривая E — результат образования максимумов на кривых плавкости  $RF_{3-2x}O_x$ . Для R = La, Gd—Tm, Y значения экспериментальные, для остальных интерполированы по принципу непрерывности. Рост  $T_{fus}$  с ростом Z на участке с изученными R == Sm—Gd дает сравнение кривых A и E, горизонтальная штриховка между которыми — вклад HACH в рост  $T_{fus}$  " $RF_3$ ". При большом влиянии HCAH важна ее универсальность — рост  $T_{fus}$  наблюдается у всех оксофторидов.

Понижение температур  $\alpha \leftrightarrow \beta$  распада тисонитовых фаз tys- $RF_{3-2x}O_x$  с R = Sm-Lu по данным ДТА [6] представлено штрих пунктирной кривой *F*. Понижение  $T_{disc}$  (стабилизация  $RF_{3-2x}O_x$  "вниз") немонотонно с ростом *Z* и распространяется на I–III структурные подгруппы, не охватывая IV.

Сильное понижение  $T_{disc} RF_{3-2x}O_x$  с ростом *Z* на участке R = Sm-Gd отражает сравнение кривых *B* и *F*. Расширение термической устойчивости фаз *tys-R* $F_{3-2x}O_x$  "вниз" по температуре показано стрелками от кривой *B* к *F*. На кривую *F* хорошо ложится точка 7 – распад фазы *tys*-GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> по [42]. Поле продуктов HCAH – *tys-R* $F_{3-2x}O_x$  со структурой типа La $F_3$  – выделено горизонтальной шириховкой ниже кривой *B*.

Температуры распада фаз  $RF_{3-2x}O_x$  (R = Tb-Yb) по данным высокотемпературной рентгенографии in situ из работы [24] на частично гидролизованных образцах " $RF_3$ " показаны на рис. 4 точками 4 (черные квадраты). Они хорошо ложатся на штрихпунктирную кривую *F* (точки 5, полученные ДТА на частично гидролизованных " $RF_3$ "). Точка 7 (треугольник) – температура распада фазы *tys*-GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> по ДТА [42]. Температуры распада  $RF_{3-2x}O_x$  по данным разных авторов и раз-

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

личных методов (рентгенофазовый анализ и ДТА) совпадают, кроме системы с Yb.

Штрихпунктирная кривая F (пятиугольники на рис. 4) относится к фазам  $tys-RF_{3-2x}O_x$  типа LaF<sub>3</sub> с разной химической природой (твердые растворы на основе компонента и бертоллиды). Величина стабилизации "вниз" по температуре отмечена стрелками вниз от точек на кривой Aдля  $RF_3$  (R = Tb-Ho) до точек 5 на кривой F для  $R_{1-x}F_{3-2x}O_x$ .

Кривая *F* подтверждает, что в [6, 7, 24] изучались не  $RF_3$ , а  $RF_{3-2x}O_x$ , образующиеся на НСАН. Из близости значений температур распада  $RF_{3-2x}O_x$  в разных работах можно полагать, что анионная нестехиометрия достигает насыщенных по кислороду составов НСАН, кроме фазы с Yb.

Понижение температур распада фаз  $RF_{3-2x}O_x$  с R = Er-Lu, Y со структурой типа  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> ( $\alpha$ -UO<sub>3</sub>). Точки на правой ветви штрихпунктирной кривой *F* для R = Er-Lu (Y) соответствуют температурам распада  $\alpha$ - $RF_{3-2x}O_x$  типа  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> ( $\alpha$ -UO<sub>3</sub>). Эта часть кривой *F* практически сливается с кривой *C* – полиморфизмом бескислородных  $\alpha$ - $RF_3$ . Только для систем с R = Er, Tm наблюдаются небольшое понижение температур  $\alpha \leftrightarrow \beta$ - $RF_3$  и рост области устойчивости фаз  $\alpha$ - $RF_{3-2x}O_x$  (горизонтальная штриховка).

Таким образом, с ростом Z при нелинейности зависимости термической стабилизации  $RF_{3-2x}O_x$  по ряду РЗЭ налицо ее уменьшение.

Образование на НСАН фаз  $RF_{3-2x}O_x$ , структуры которых не совпадают со структурами соответствующих  $RF_3$ , нарушает деление  $RF_3$  на четыре подгруппы I–IV. Оксифториды расширяют устойчивость структурного типа LaF<sub>3</sub> по ряду РЗЭ на три элемента (R = Tb-Ho) и "ликвидируют" III подгруппу  $RF_3$  (R = Tb, Dy, Ho), соединив ес подгруппой II диморфных  $RF_3$  с R = Sm-Gd. НСАН в  $RF_3$  "переносит" переход между структурными подгруппами гидролизованных " $RF_3$ " по ряду РЗЭ (по сравнению с  $RF_3$ ) на три элемента вправо между "HoF<sub>3</sub>" и "ErF<sub>3</sub>".

Структурная обусловленность НСАН. Поскольку продукты НСАН имеют составы, близкие к  $RF_3$ , можно полагать, что они будут иметь структуры, аналогичные компонентам. Так и происходит с твердыми растворами  $R_{1-x}F_{3-2x}O_x$ на основе  $RF_3$  подгруппы I (R = La-Nd), как и в высокотемпературных  $\alpha$ - $RF_3$  подгруппы II (R == Sm-Gd). Для них справедливо то, что продукты НСАН структурно обусловлены компонентом  $RF_3$ .

Структурная обусловленность нарушается в  $RF_{3-2x}O_x$  с R = Tb-Ho из III структурной подгруппы без диморфизма. Фазы  $R_{1-x}F_{3-2x}O_x$  не наследуют формы  $\beta$ - $RF_3$  ( $\beta$ -YF<sub>3</sub>). Они "отрывают-



Рис. 5. Эволюция по ряду РЗЭ влияния НСАН: кривая A – рост температур плавления (+ $\Delta T_{fus}$ ), точки I [40], 2, 3 [6, 7], 4 [42], 5 [49]; кривая B – понижение температур распада (– $\Delta T_{disc}$ ), точки 6 [24] – оксофторидов  $RF_{3} - 2_{X}O_{X}$  относительно фазовых превращений в  $RF_{3}$ , кривая C ( $\Delta T = 0$ ).

ся" от  $RF_3$ , образуя бертоллиды ~tys- $RF_{3-2x}O_x$  типа LaF<sub>3</sub>, в стабилизацию которого вносят вклад замещение  $F^{1-}$  на "крупный"  $O^{2-}$  и вакансии анионов. Все ~tys- $RF_{3-2x}O_x$  плавятся выше  $RF_3$ .

На рис. 4 кривые E и F представляют изменения по ряду РЗЭ термической устойчивости фаз tys- $RF_{3-2x}O_x$  в абсолютных температурах. Сравнение их с бескислородными  $RF_3$  (кривые A, B, C) затруднено наложением нелинейных изменений с ростом Z температур плавления  $T_{fus}$  и твердофазного распада  $T_{disc}$  сравниваемых фаз  $RF_{3-2x}O_x$  и полиморфизма  $RF_3$ .

#### 4.2. Термическая устойчивость фаз tys-RF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> (изменение по ряду РЗЭ)

На рис. 5 выделим  $\Delta T$  стабилизации каждой фазы  $RF_{3-2x}O_x$ , приводя их к температурам соответствующих  $RF_3$ . Повышение  $+T_{fits} = T_{RF3-2xOx} - T_{RF3}$  фаз *tys*- $RF_{3-2x}O_x$  (стабилизация "вверх") описывает кривая *A*. Понижение  $-T_{disc} = T_{RF3} - T_{RF3-2xOx}$  температуры распада фаз *tys*- $RF_{3-2x}O_x$ (стабилизация "вниз") дает кривую *B*. Для бескислородных  $RF_3 \Delta T = 0$ , горизонталь *C*. Температурная шкала  $\Delta T$  на рис. 5 сжимается от +100 до -200°C (т.е. до 300°C или второе по сравнению со шкалой *T* на рис. 4).

Появляются два фазовых поля: с положительными  $+\Delta T_{fus}$  ("вверх") и отрицательными  $-\Delta T_{disc}$ ("вниз") значениями стабилизации  $RF_{3-2x}O_x$  фаз относительно  $RF_3$ . Поле  $+\Delta T_{fus}$  образовано точками 1-5, а поле  $-\Delta T_{disc}$  охватывает точки 3-6.

Рост  $+\Delta T_{fus}$  меняется немонотонно с ростом *Z*. Максимум  $+\Delta T_{fus}$  не локализован экспериментом и может располагаться на интервале от Се до Tb.

Стабилизирующее влияние анионной нестехиометрии на фазы *tys*-*R*F<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> типа LaF<sub>3</sub> (+ $\Delta T_{fus}$ и – $\Delta T_{disc}$ ) заканчивается у *R*F<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> с *R* = Er, Y, где кривые *A* и *B* сходятся к  $\Delta T = 0$  (прямая *C*). Максимальный + $\Delta T_{fus}$  (из изученных) у *tys*-GdF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> ~ 100°С. Понижение – $\Delta T_{disc}$  фаз *tys*-*R*F<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> (стабилизация "вниз" по *T*) максимально у ~*tys*-TbF<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> (– 201, – 222°С; точки *3*, *6* по разным данным, рис. 5). Температуры распада *R*F<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub> определены менее точно, чем плавления. Причина выброса на Yb неясна.

Поля  $+\Delta T_{fus}$  и  $-\Delta T_{disc}$  характеризуют устойчивость фаз *tys*- $RF_{3-2x}O_x$  со структурой LaF<sub>3</sub>. Граница между II и III структурными подгруппами  $RF_3$  разделяет химические типы изоструктурных (тип LaF<sub>3</sub>) фаз  $RF_{3-2x}O_x$ : твердые растворы на основе компонента (*tys*- $RF_{3-2x}O_x$ ) и бертоллиды (~*tys*- $RF_{3-2x}O_x$ ).

Сильное влияние НСАН на термическое поведение некоторых частично гидролизованных "RF<sub>3</sub>" при малых содержаниях кислорода (единицы мол. %  $R_2O_3$ ) вызвано структурной "чувствительностью" к кислороду  $\Phi \Pi RF_{3-2x}O_x$  с РЗЭ первой половины ряда. Его примесь "работает" на фоне "кристаллохимической нестабильности". Так, в [48] названы области в гомологических рядах соединений РЗЭ, включая фториды, в которых чаще всего происходят морфотропные изменения структуры, связанные с катионным мотивом. Первая область представлена соединениями Pr, Nd и Sm, вторая – Gd, третья – Dy, Ho и Er. Области "кристаллохимической нестабильности" и морфотропные превращения вызваны понижением КЧ R<sup>3+</sup>. В RF<sub>3</sub> наблюдаются все известные области "кристаллохимической нестабильности" соединений РЗЭ.

В случае НСАН в  $RF_3$  "кристаллохимическая нестабильность" структуры тисонитовых *tys*- $RF_{3-2x}O_x$  связана с анионной нестехиометрией, "продляющей" этот тип структуры по ряду РЗЭ на три элемента: R =Tb–Ho.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нестехиометрия во фторидах делится на катионную и анионную. Анионная (замещение  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$ ) в неорганических фторидах – распространенное явление. В отличие от катионной анионная нестехиометрия – неконтролируемый процесс, вызываемый летучей примесью H<sub>2</sub>O. По степени замещения  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  в *R*F<sub>3</sub> анионная нестехиометрия делится на начальную (до 4—8 мол. %  $R_2O_3$ ), промежуточную (до 50 мол. %  $R_2O_3$ ) и конечную (100 мол. %  $R_2O_3$ ). Распространенность анионной нестехиометрии велика, как и катионной.

Температуры плавления и распада  $RF_{3-2x}O_x$ продуктов HCAH в  $RF_3$  – зависят от содержания кислорода. Определение ДТА этих зависимостей и есть установление механизма влияния анионной нестехиометрии на фазовые превращения в  $RF_3$ . Зависимость температур  $\alpha \leftrightarrow \beta - RF_{3-2r}O_r$  от содержания кислорода у R = Gd, Tb велика и позволяет количественно определять его концентрацию. Оксофториды  $RF_{3-2x}O_x$  на основе *tys*- $RF_3$ (R = La - Gd) имеют максимумы на кривых плавкости. В  $RF_3$  с R = Tb-Ho без тисонитовых форм этот тип стабилизируется образованием бертоллидов ~*tys*-*R*F<sub>3 – 2x</sub>O<sub>x</sub>, плавящихся инконгруэнтно выше  $RF_3$ . Эффект стабилизации *tys*- $RF_{3-2x}O_x$ "вверх" по температуре ( $+\Delta T_{fus}$ ) меняется по ряду РЗЭ немонотонно с максимумом ~100°С в районе Gd–Tb. Замещения  $F^{1-} \rightarrow O^{2-}$  нет в формах  $\beta$ - $RF_3$ (R = Er-Lu, Y) типа  $\beta$ -YF<sub>3</sub>. Фазы  $\alpha$ -RF<sub>3 - 2x</sub>O<sub>x</sub> типа  $\alpha$ -YF<sub>3</sub> ( $\alpha$ -UO<sub>3</sub>) плавятся инконгруэнтно и распадаются при высоких температурах. Продукты НСАН в  $RF_3$  могут быть источником новых фторкислородных материалов.

Автор выражает благодарность Н.И. Сорокину и Д.Н. Каримову за полезные обсуждения, Е.А. Кривандиной и З.И. Жмуровой за предоставленные кристаллы.

Работа выполнена при финановой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2012. Т. 57. № 3. С. 490.
- Соболев Б.П., Сорокин Н.И. // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 6. С. 889.
- 3. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides, Ed.: Institut d'Estudis Catalans. Barcelona, Spain. 2000. 520 p.
- Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Part 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Fluoride Crystals, Ed.: Institut d'Estudis Catalans, Barcelona. Spain. 2001. 460 p.
- 5. *Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. 705.
- Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steinberg D.V. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 191.
- Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B., Tkachenko N.L. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 201.
- Ranieri I.M., Baldochi S.L., Klimm D. // J. Solid State Chem. 2008. V. 181 P. 1070.

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ том 66 № 3 2021

- 9. Соболев Б.П., Федоров П.П., Галкин А.К. и др. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1980. Т. 13. С. 198.
- 10. Fedorov P.P. // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. P. 2700.
- Warf J.C., Cline W.D., Tevebaugh R.D. // Analyt. Chem. 1954. V. 26. № 2. P. 2342.
- Banks C.V., Burke K.E., O'Lauglin J.W. // Analyt. Chim. Acta. 1958. V. 19. № 3. P. 239.
- 13. Бацанова Л.Р. // Успехи химии. 1971. Т. 40. № 6. С. 945.
- 14. Zachariasen W.H. // Acta Cryst. 1951. V. 4. № 2. P. 231.
- Garton G., Wanklyn B.M. // J. Mater. Sci. 1968. V. 3. № 4. P. 395.
- Осико В.В., Соболь А.А., Тимошечкин М.И. и др. // Труды ФИАН. М.: Наука, 1972. Т. 60. С. 71.
- Lee J., Zhang Q., Saito F. // J. Am. Ceram. Soc. 2001. V. 84. P. 863.
- Соболев Б.П., Свиридов И.А., Фадеева В.И. и др. // Кристаллография. 2008. Т. 53. № 5. 919.
- Reddy M.A., Fichtner M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 17059.
- Greis O., Haschke J.M. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gscheidner K.A., Eyring L.R. Amsterdam; N.-Y.; Oxford. 1982. V. 5. Ch. 45. P. 387.
- Spedding F.H., Henderson D.C. // J. Chem. Phys. 1971.
  V. 54. № 6. P. 2476.
- Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
- 23. Greis O., Cader M.S.R. // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
- 24. *Thoma R.E., Brunton G.D.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. Nº 11. P. 1937.
- Carlson O.N., Schmidt F.A. // The Rare Earths / Eds. Spedding F.H., Daane A. H. Wiley, New York. 1961. Ch. 6. P. 77.
- Pastor R.C., Robinson M. // Mat. Res. Bull. 1974. V. 9. № 5. P. 569.
- 27. Friedman H.A., Hebert G.M., Thoma R.E. ORNL-Report-3373, Contract № W-7405-eng-26, 1963.
- Thoma R.E., Weaver C.F., Friedman H.A. et al. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 7. P. 1096.
- 29. *Thoma R.E., Brunton G.D., Penneman R.A. et al.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. № 5. P. 1096.
- Thoma R.E. // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. № 1–2. P. 363.
- 31. *Thoma R.E., Herbert G.M., Insley H. et al.* // Inorg. Chem. V. 2. № 5. P. 1005.
- 32. *Thoma R.E., Insley H., Hebert G.M.* // Inorg. Chem. 1966. V. 5. № 7. P. 1222.
- 33. *Barton C.J., Gilpatrick L.O., Insley H.* // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 6. P. 1271.
- 34. Barton C.J., Gilpatrick L.O., Brunton G.D. et al. // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1971. V. 33. № 2. P. 53.
- Barton C.J., Bredig M.A., Gilpatric L.O., Fredricksen J.A. // J. Inorgan. Nucl. Chem. 1970. V. 9. № 2. P. 307.
- Багдасаров Х.С., Калинин П.Б., Лапскер Я.Э. и др. // Завод. лаб. 1973. Т. 39. С. 494.
- 37. Spedding F.H., Sanden B., Beaudry B.J. // J. Less Common Metals. 1973. V. 31. P. 1.

- 38. Ипполитов Е.Г., Маклачков А.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 1. С. 146.
- 39. Жигарновский Б.В., Ипполитов Е.Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 9. С. 1598.
- 40. Gorbulev V.A., Fedorov P.P., Sobolev B.P. // J. Less Common Metals. 1980. V. 76. P. 55.
- Васильченко В.Г., Коноплянников А.В., Косматов С.Л. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1991. № 3. С. 198.
- 42. De Kozak A., Samouel M., Chretien A. // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. № 1. P. 259.
- 43. *Mansmann M.* // Z. Kristallogr. 1965. B. 122. № 5/6. S. 375.

- 44. Соболев Б.П., Сейранян К.Б. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 4. С. 763.
- 45. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 5. С. 949.
- 46. *Соболев Б.П., Ткаченко Н.Л.* // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 6. С. 1204.
- 47. Соболев Б.П., Федоров П.П. // Кристаллография. 1973. Т. 18. Вып. 3. С. 624.
- 48. Бандуркин Г.А., Джуринский Б.Ф., Таннаев И.В. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 6. С. 1315.
- De Kozak A., Samouel M., Erb A. // Rev. Chim. Miner. 1980. V. 17. P. 440.