

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.161

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ МОЛЯРНЫМИ ОБЪЕМАМИ
НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) И УПОРЯДОЧЕННЫХ
 $M_mR_nF_{2m+3n}$ ($m/n = 8/6, 9/5$) ФАЗ В СИСТЕМАХ MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba,$
 Pb ; R – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)

© 2019 г. Н. И. Сорокин^{1, *}

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
Россия, 119333 Москва, Ленинский пр-т, 59

*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.06.2018 г.

После доработки 30.07.2018 г.

Принята к публикации 15.08.2018 г.

В системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; R – редкоземельные элементы Y, La–Lu) обнаружена корреляция между молярными объемами нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) со структурой типа флюорита (CaF_2) и упорядоченных фаз $M_mR_nF_{2m+3n}$ ($m/n = 8/6, 9/5$) с производной от флюорита структурой. Эта корреляция подтверждает справедливость кластерной концепции атомного строения нестехиометрических кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$, согласно которой, их структура построена из матричных фрагментов $\{M_{14}F_{64}\}$ и октаэдро-кубических кластеров $\{M_8B_6F_{68-69}\}$, где в роли катионов 6В выступают редкоземельные катионы (6R) или смесь катионов (5R + M).

Ключевые слова: фториды, редкоземельные элементы, нестехиометрические фазы, структура флюорита, дефекты

DOI: 10.1134/S0044457X1903019X

ВВЕДЕНИЕ

В бинарных системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $R = 16$ редкоземельных элементов (РЗЭ): Y, La–Lu) образуются нестехиометрические фазы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ на основе матриц MF_2 со структурой типа флюорита (CaF_2), которые занимают лидирующее положение по численности и степени нарушения стехиометрии среди других фторидных систем [1]. Значительные нарушения флюоритовой стехиометрии (отношения концентрации катионов к анионам $[M, R] : [F] \neq 1 : 2$) в них связаны с появлением избыточных (междоузельных) ионов фтора F_{int}^- в процессе замещения матричных катионов M^{2+} на катионы РЗЭ R^{3+} . Области гомогенности нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ простираются при нормальном давлении до 50 ± 2 мол. % RF_3 (мольная доля $x = 0.50 \pm 0.02$). Кристаллы $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ являются многофункциональными фторидными материалами с разупорядоченным атомным строением (суперионные проводники, оптические элементы, люминофоры, сцинтилляторы).

В результате изоморфных замещений катионов M^{2+} на R^{3+} в нестехиометрических флюоритовых кристаллах образуются большие концен-

трации примесно-индуцированных дефектов (катионы РЗЭ в позициях матричных катионов R_M^- , междоузельные ионы фтора F_{int}^- , анионные вакансии V_F^+), химические взаимодействия между которыми приводят к появлению ближнего порядка – формированию комплексов дефектов (кластеров) [2–7]. Всесторонняя аттестация дефектной (кластерной) структуры кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ необходима, поскольку эта структура в значительной степени влияет на их свойства.

Непосредственные структурные исследования кристаллов нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ не дают надежной информации, химический состав кластеров остается дискуссионным. Комбинируя несколько типов кластеров в разных пропорциях, можно сколь угодно близко подогнать рассчитанные заселенности структурных позиций к экспериментальным. Изучение дефектной структуры и поиск конфигурации и состава структурных кластеров нестехиометрических флюоритов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ остаются актуальной задачей для исследователей.

С ростом редкоземельного компонента кластеры способны к агломерации вплоть до образования упорядоченных фаз $M_mR_nF_{2m+3n}$ (m, n – на-

туральные числа) с производной от флюорита структурой [1, 8–15]. В упорядоченных фазах $M_mR_nF_{2m+3n}$ появляется дальний порядок в расположении кластеров, которые становятся структурными фрагментами, непосредственно фиксируемыми рентгено- и нейтронодифракционными методами. По этой причине наиболее строго доказательство конфигурации и состава кластеров дают исследования упорядоченных фаз с производной от флюорита структурой.

Особый интерес среди этих объектов представляют ромбоэдрические фазы $M_4R_3F_{17}$ (гомологическая серия M_nF_{2n+6} при $n = 14$) и $M_9R_5F_{33}$ (гомологическая серия M_nF_{2n+5} при $n = 14$) с общей формулой $M_mR_nF_{2m+3n}$ при $m/n = 8/6, 9/5$ (в классификации Грейса [15] такие фазы обозначаются **rhox**). Эти упорядоченные фазы обнаружены в системах CaF_2-RF_3 ($R = Y, Yb$) [16, 17], SrF_2-RF_3 ($R = Y, Gd-Lu$) [11, 15], BaF_2-RF_3 ($R = Y, Ce-Lu$) [12, 14, 18] и PbF_2-RF_3 ($R = Y, Sm-Lu$) [19, 20].

К настоящему времени структура определена только для четырех ромбоэдрических фаз $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Yb, Y$) [21], $Pb_8Y_6F_{32}O$ [22] и $Sr_4Lu_3F_{17}$ [23]. Эти упорядоченные фазы относятся, по классификации Голубева [6], к структурам с выделяемыми октаэдро-кубическими кластерами $\{M_8B_6F_{68-69}\}$, где в роли катионов $6B$ выступают катионы РЗЭ ($6R$) или статистическая смесь катионов ($M + 5R$) в расчете на каждый кластер. Образование статистической смеси катионов $6B$ связано с особенностями гетеровалентного замещения M^{2+} на R^{3+} и необходимостью компенсации избыточного положительного заряда для сохранения электронейтральности структуры в целом. Двойной индекс 68–69 для F использован из-за возможности существования кластеров с пустым центральным анионным кубооктаэдром $\{F_{12}\}$ (68 анионов) или заполненным еще одним анионом $\{F_{13}\}$ (69 анионов). Как кластеры $\{M_8R_6F_{69}\}$ в кристаллах $M_4R_3F_{17}$, так и кластеры $\{M_9R_5F_{68}\}$ в кристаллах $M_9R_5F_{33}$ изолированы друг от друга и объединяются только за счет анионов; между ними не остается катионов M^{2+} , не входящих в состав кластеров.

Цель работы – исследование закономерностей изменения объема нестехиометрических флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $R = PZЭ$) и упорядоченных фаз $M_mR_nF_{2m+3n}$ ($m/n = 8/6, 9/5$) от их состава.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ОБЪЕМА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ $M_{1-x}R_xF_{2+x}$

Объем элементарной ячейки флюоритовых кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ находится по формуле

$V = a^3$, где a – параметр кубической решетки. Приведенные в разных исследованиях значения параметров решетки для нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ отличаются друг от друга и зависят от условий синтеза и термической предыстории образцов. В дальнейшем для расчетов будем использовать параметры решеток $a(x)$, полученные твердофазным синтезом образцов с последующей закалкой в рамках одной экспериментальной методики [24].

Построены зависимости $V(x)$ для всех 64 флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ в системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$; $R = Y, La-Lu$). На рис. 1 в качестве примера показаны концентрационные кривые $V(x)$ для семейства флюоритовых фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$. Зависимость объемов элементарных ячеек от состава удовлетворяет линейным уравнениям (правило Ретгерса):

$$V = V_0 + k_V x, \quad (1)$$

где $V_0 = a_0^3$ относится к объему элементарной ячейки флюоритовой матрицы MF_2 . Коэффициент k_V принимает как положительные, так и отрицательные значения в зависимости от соотношения ионных радиусов катионов M^{2+} и R^{3+} .

Значения коэффициента k_V определяли следующим образом. По рентгенографическим данным [24], параметры решетки практически для всех синтезированных при нормальном давлении флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (исключение составляет небольшая группа фаз $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$ с $R = La-Но$ при $x > 0.2$) линейно зависят от концентрации редкоземельного компонента RF_3 (правило Вегарда):

$$a = a_0 + k_a x. \quad (2)$$

Поскольку параметр кубической решетки связан с объемом элементарной ячейки зависимостью $a = V^{1/3}$, разложение функции $a(x) = (a_0^3 + k_a x)^{1/3}$ в ряд Тейлора в окрестности точки $x = 0$ имеет вид:

$$a(x) = a_0 + (k_V/3a_0^2)x - (k_V^2/9a_0^5)x^2 + \dots \quad (3)$$

Первые три слагаемых в разложении (3) дают квадратичное уравнение для зависимости $a(x)$, которое справедливо для фаз $Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$ с $R = La-Но$.

Если ограничиться в разложении (3) первыми двумя слагаемыми, то приходим к линейному уравнению (1) с $k_a = k_V/3a_0^2$. Взяв значения коэффициента k_a , приведенные в [24], можно рассчитать значения коэффициента k_V из условия $k_V = 3a_0^2 k_a$. Параметры V_0 и k_V в уравнениях (1) для 64 флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ в 4 рядах систем MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$) приведены в табл. 1.

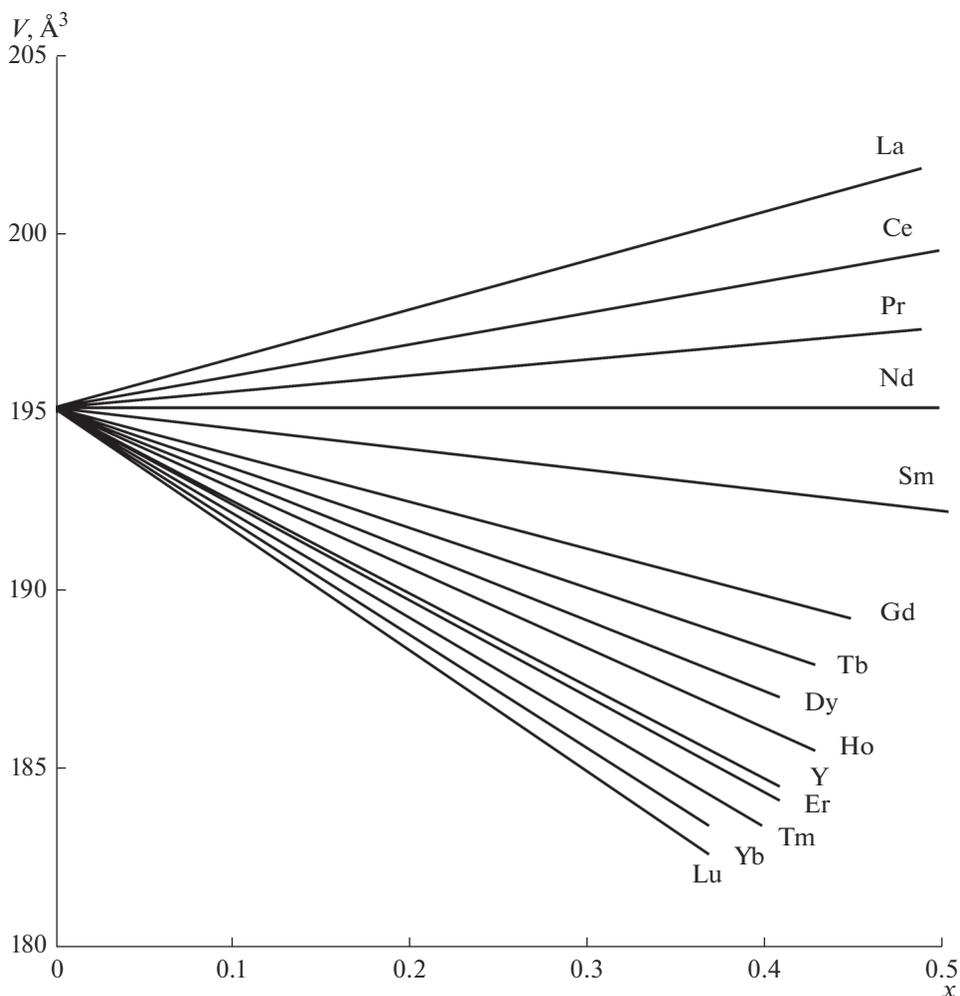


Рис. 1. Зависимость объема элементарных ячеек V кристаллов нестехиометрических флюоритовых фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = PЗЭ$) от состава (x).

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ МОЛЯРНЫМИ ОБЪЕМАМИ КРИСТАЛЛОВ $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) И $M_mR_nF_{2m+3n}$ ($m/n = 8/6, 9/5$)

Число структурных единиц в элементарных ячейках кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $M_4R_3F_{17}$ различно ($Z = 4$ и 42 соответственно), поэтому рассмотрим их молярные объемы V^{mol} , содержащие одинаковое число структурных единиц N_A (N_A – постоянная Авогадро). Молярные объемы флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) и ромбоэдрических фаз $M_4R_3F_{17}$ и $M_9R_5F_{33}$ (пр. гр. $R\bar{3}$, гексагональная установка) найдены соответственно по формулам

$$V^{\text{mol}} = a^3 N_A / 4, \quad (4)$$

$$V_{\text{rh}\alpha}^{\text{mol}} = 0.866 a^2 c N_A / 42, \quad (5)$$

где a и c – параметры кристаллической решетки.

К настоящему времени структура определена для четырех упорядоченных фаз $M_4R_3F_{17}$: $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Yb, Y$) [21], $Pb_8Y_6F_{32}O$ [22] и $Sr_4Lu_3F_{17}$ [23], структурными фрагментами которых являются октаэдро-кубические кластеры типа $\{M_8B_6F_{68-69}\}$. Остановимся подробнее на этих упорядоченных фазах и соответствующих им нестехиометрических флюоритовых фазах $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Yb, Y$), $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$ и $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$. Вследствие большой разницы между объемами замещающихся ионов Ba^{2+} и Y^{3+} (Yb^{3+}), Pb^{2+} и Y^{3+} , Sr^{2+} и Lu^{3+} в роли катионов сорта $6B$ в октаэдро-кубических кластерах $\{M_8B_6F_{68-69}\}$ выступают только трехзарядные катионы $PЗЭ$. Это приводит к образованию кластеров типа $\{M_8R_6F_{69}\}$.

Зависимость молярного объема кристаллов флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (в том числе $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$, $Ba_{1-x}Yb_xF_{2+x}$, $Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$ и $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$) от состава имеет линейный вид:

Таблица 1. Значения коэффициента k_V в уравнениях $V(x) = V_0 + k_V x$ для нестехиометрических флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$

Флюоритовые фазы	$Ca_{1-x}R_xF_{2+x}$	$Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$	$Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$	$Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$
Объем $V_0, \text{Å}^3$	163.04	195.11	238.33	209.58
R	Значения коэффициента k_V при разном R, Å^3			
La	53.45	13.69	-34.98	0.33
Ce	50.32	8.66	-40.87	-4.55
Pr	43.24	4.50	-43.57	-10.01
Nd	40.74	0	-46.67	-14.95
Sm	33.57	-5.75	-60.51	-23.06
Gd	28.65	-13.30	-65.61	-28.80
Tb	27.76	-6.84	-71.59	-33.78
Dy	24.17	-20.09	-72.63	-36.04
Ho	19.25	-22.69	-76.10	-41.43
Er	15.76	-27.29	-80.12	-45.15
Tm	12.89	-29.81	-82.10	-47.86
Yb	10.03	-32.28	-87.62	-47.25
Lu	7.88	-34.74	-	-48.04
Y	17.10	-14.44	-78.88	-41.47

Таблица 2. Молярные объемы нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и соединений $M_4R_3F_{17}$ в системах MF_2-RF_3 ($M-R = Ba-Yb, Ba-Y, Pb-Y, Sr-Lu$)

Система	Молярный объем, V_0^{mol}	Коэффициент, K_V	Молярный объем, V^{mol} , $\text{см}^3/\text{моль}$	
	$\text{см}^3/\text{моль}$		по уравнению (6) при $x = 3/7$	кристаллы $M_4R_3F_{17}$ [21–23]
BaF_2-YbF_3	35.88	-12.762	30.40	30.44
BaF_2-YF_3	35.88	-11.507	31.03	31.03
PbF_2-YF_3	31.55	-6.104	28.95	28.94
SrF_2-LuF_3	29.37	-5.119	27.19	27.35

$$V^{\text{mol}} = V_0^{\text{mol}} + K_V x, \quad (6)$$

где молярный объем матрицы MF_2 $V_0^{\text{mol}} = V_0 N_A / 4$ и коэффициент $K_V = k_V N_A / 4$.

В табл. 2 приведены экспериментальные значения объемов $V_{\text{th}\alpha}^{\text{mol}}$ кристаллов $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Yb, Y$), $Pb_8Y_6F_{32}O$ и $Sr_4Lu_3F_{17}$ и экстраполируемые (через двухфазную область на шкале составов в системах MF_2-RF_3) по уравнению (6) значения объема V^{mol} для нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ при $x = 3/7$, отвечающие составу ромбоэдрической фазы $M_4R_3F_{17}$ ($x = 0.428$). Результаты показывают, что экстраполируемые значения объема $V^{\text{mol}}(x = 0.428)$ флюоритовых фаз $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Yb, Y$), $= Pb_{1-x}Y_xF_{2+x}$ и $Sr_{1-x}Lu_xF_{2+x}$ совпадают с молярными объемами $V_{\text{th}\alpha}^{\text{mol}}$ кристаллов $Ba_4R_3F_{17}$

($R = Yb, Y$), $Pb_8Y_6F_{32}O$ и $Sr_4Lu_3F_{17}$ с изученной структурой. На рис. 2 показаны корреляции между молярными объемами этих кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $M_4R_3F_{17}$ (коэффициент корреляции $R^2 = 0.99$), которые носят весьма нетривиальный характер. Предельные составы флюоритовых нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ отделены от упорядоченных фаз $M_4R_3F_{17}$ двухфазной областью. Например, для системы BaF_2-YF_3 насыщенная нестехиометрическая фаза $Ba_{0.68}Y_{0.32}F_{2.32}$ ($x = 0.32$) отделена от упорядоченной $Ba_4Y_3F_{17}$ ($x = 0.428$) интервалом в 10.8 мол. % YF_3 .

Для других упорядоченных фаз $M_4R_3F_{17}$ и $M_9R_5F_{33}$ известны только их параметры решетки: $Ca_9Y_5F_{33}$ [16], $Ca_9Yb_5F_{33}$ [17], $Sr_9R_5F_{33}$ ($R = Gd-Lu, Y$) [21, 25], $Sr_4R_3F_{17}$ ($R = Gd-Lu, Y$) [11], $Ba_4R_3F_{17}$ ($R = Ce-Lu, Y$) [12], $Pb_4R_3F_{17}$ ($R = Sm-Lu, Y$) [19,

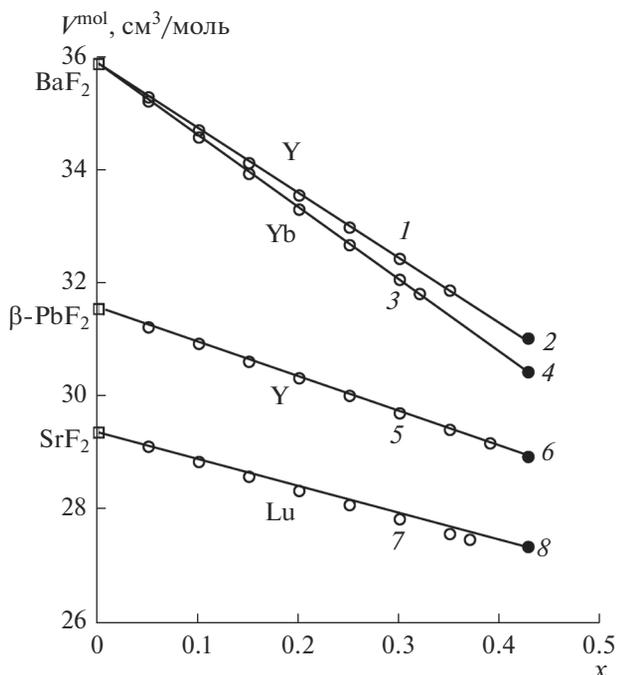


Рис. 2. Корреляции между молярными объемами $V^{\text{mol}}(x)$ кристаллов нестехиометрических фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (1), $\text{Ba}_{1-x}\text{Yb}_x\text{F}_{2+x}$ (3), $\text{Pb}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ (5), $\text{Sr}_{1-x}\text{Lu}_x\text{F}_{2+x}$ (7) и упорядоченных фаз $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17}$ (2), $\text{Ba}_4\text{Yb}_3\text{F}_{17}$ (4), $\text{Pb}_8\text{Y}_6\text{F}_{32}\text{O} = \text{Pb}_4\text{Y}_3(\text{F},\text{O})_{17}$ (6), $\text{Sr}_4\text{Lu}_3\text{F}_{17}$ (8).

20, 26]. С учетом данных [11, 12, 16, 17, 19–21, 24–26] были рассчитаны молярные объемы V^{mol} ромбоэдрических фаз $\text{M}_m\text{R}_n\text{F}_{2m+3n}$ ($m/n = 8/6, 9/5$) по уравнению (5) и молярные объемы $V^{\text{mol}}(x)$ нестехиометрических фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ по уравнению (6) при $x = 3/7$ ($\text{M}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$) и $x = 5/14$ ($\text{M}_9\text{R}_5\text{F}_{33}$). Результаты расчетов объемов $V^{\text{mol}}(x = 3/7)$, $V^{\text{mol}}(x = 5/14)$ и $V^{\text{mol}}_{\text{rth}\alpha}$ приведены в табл. 3.

При фиксированном катионном составе (M, R) наблюдается совпадение между объемами $V^{\text{mol}}(x = 3/7)$ или $V^{\text{mol}}(x = 5/14)$ для неупорядоченной фазы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и объемами $V^{\text{mol}}_{\text{rth}\alpha}$ для упорядоченных фаз $\text{M}_m\text{R}_n\text{F}_{2m+3n}$ ($m/n = 8/6$ или $9/5$), что указывает на существование взаимосвязи между молярными объемами нестехиометрической и упорядоченной фаз. Эта взаимосвязь выражается в том, что уравнение (6), выведенное для молярных объемов кристаллов неупорядоченной фазы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, остается справедливым и в случае упорядоченных фаз $\text{M}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ с отношением катионов M^{2+} и $\text{R}^{3+} = 4 : 3$ или $\text{M}_9\text{R}_5\text{F}_{33}$ с соотношением катионов M^{2+} и $\text{R}^{3+} = 9 : 5$.

Эта корреляция подтверждает справедливость кластерной концепции [6] атомного строения нестехиометрических кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, со-

гласно которой структура рассмотренных нестехиометрических кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ состоит из матричных фрагментов $\{\text{M}_{14}\text{F}_{64}\}$ и октаэдро-кубических кластеров типа $\{\text{M}_8\text{B}_6\text{F}_{68-69}\}$, где в роли катионов 6В выступают катионы РЗЭ (6R) или статистическая смесь катионов (5R + M). Внешние грани кластеров $\{\text{M}_8\text{B}_6\text{F}_{68-69}\}$ являются фрагментами флуоритовой матрицы, поэтому октаэдро-кубические кластеры соединяются между собой, а также с матричными кластерами $\{\text{M}_{14}\text{F}_{64}\}$ с сохранением общего кубического мотива катионной упаковки. При изоморфных замещениях такое встраивание кластеров во флуоритовую матрицу (блочный изоморфизм [27]) сопровождается минимальными структурными искажениями, что делает тип флуорита необычно изоморфноэтим по отношению к трифторидам РЗЭ RF_3 . При этом разрешенные способы соединения кластеров $\{\text{M}_8\text{B}_6\text{F}_{68-69}\}$ в зависимости от степени их конденсации, взаимного проникновения друг в друга и наличия матричных фрагментов структуры флуорита, установленные в [6], задают строго определенные составы упорядоченных фаз $\text{M}_m\text{R}_n\text{F}_{2m+3n}$ с производной от флуорита структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для всех флуоритовых фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ в системах $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ (M = Ca, Sr, Ba, Pb; R = Y, La–Lu) зависимость объемов элементарных ячеек от их состава удовлетворяет линейным уравнениям (правило Ретгерса). Указана причина отклонения зависимости параметра решетки $a(x)$ для некоторых флуоритовых фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ от правила Вегарда.

Обнаружено, что при фиксированном составе (M, R) уравнение (6) для концентрационной зависимости молярного объема нестехиометрической флуоритовой фазы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ применимо также к кристаллам упорядоченных фаз $\text{M}_m\text{R}_n\text{F}_{2m+3n}$ ($m/n = 8/6, 9/5$) с производной от флуорита структурой. Этот факт подтверждает справедливость кластерной концепции [6] атомного строения кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, согласно которой их структура построена из матричных фрагментов $\{\text{M}_{14}\text{F}_{64}\}$ и октаэдро-кубических кластеров $\{\text{M}_8\text{B}_6\text{F}_{68-69}\}$, где в роли катионов 6В выступают редкоземельные катионы (6R) или статистическая смесь катионов (M + 5R). Именно блочный тип изоморфных замещений матричных флуоритовых структурных фрагментов на кластеры дефектов является причиной протяженных областей гомогенности флуоритовых гетероэвалентных фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ по отношению к трифторидам РЗЭ.

Таблица 3. Молярные объемы кристаллов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $M_mR_nF_{2m+3n}$ ($m/n = 8/6, 9/5$) в системах MF_2-RF_3 ($M = Ca, Sr, Ba, Pb; R = PЗЭ$)

Система	Молярный объем, V^{mol} , $см^3/моль$			
	по уравнению (6) при $x = 5/14$	кристаллы $M_9R_5F_{33}$ [11, 16, 17]	по уравнению (6) при $x = 3/7$	кристаллы $M_4R_3F_{17}$ [11, 12, 19, 20]
CaF ₂ -RF ₃ , R:				
Yb	25.09	25.06		
Y	25.47	25.44		
SrF ₂ -RF ₃ , R:				
Gd	28.66	28.53	28.52	28.59
Tb	28.48	28.42	28.30	28.34
Dy	28.31	28.22	28.10	28.17
Ho	28.17	28.10	27.93	28.02
Er	27.92	27.89	27.65	27.80
Tm	27.80	27.72	27.65	27.67
Yb	27.67	27.63	27.34	27.45
Lu	27.55	27.48	27.19	27.29
Y	27.99	27.98	27.71	27.90
BaF ₂ -RF ₃ , R:				
Ce			33.31	33.33
Pr			33.14	32.99
Nd			32.95	32.64
Sm			32.10	32.21
Gd			31.81	31.71
Tb			31.45	31.46
Dy			31.39	31.22
Ho			31.19	31.02
Er			30.95	30.88
Tm			30.84	30.59
Yb			30.40	30.51
Y			31.03	30.97
PbF ₂ -RF ₃ , R:				
Sm			30.09	30.24
Gd			29.73	29.78, 29.79
Tb			29.42	29.37
Dy			29.28	29.24
Ho			28.95	29.05
Er			28.73	28.63, 28.97
Tm			28.56	28.42, 28.80
Yb			28.60	28.47, 28.59
Lu			28.55	28.23, 28.41
Y			28.95	28.97, 28.94

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part 1. The High Temperature Chemistry of Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow and Institut d'Estudis Catalans., Barcelona, 2000.

2. *Cheetham A.K., Fender B.E.F., Steele D. et al.* // Solid State Commun. 1970. V. 8. № 3. P. 171.
3. *Bevan D.J.M., Greis O., Strahle J.* // Acta Crystallogr. A. 1980. V. 36. P. 889.
4. *Мурадян Л.А., Максимов Б.А., Симонов В.И.* // Ко-орд. химия. 1986. Т. 12. № 10. С. 1398.
5. *Fedorov P.P.* // Bull. Soc. Cat. Cien. 1991. V. 12. № 2. P. 349.
6. *Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П.* // Кристалло-графия. 2003. Т. 48. № 1. С. 148.
7. *Hull S.* // Rep. Prog. Phys. 2004. V. 67. P. 1233.
8. *Tkachenko N.L., Garashina L.S., Izotova O.E. et al.* // J. Solid State Chem. 1973. V. 8. № 3. P. 213.
9. *Fedorov P.P., Izotova O.E., Alexandrov V.B., Sobolev B.P.* // J. Solid State Chem. 1974. V. 9. № 4. P. 368.
10. *Sobolev B.P., Fedorov P.P.* // J. Less-Common Metals. 1978. V. 60. № 1. P. 33.
11. *Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedor-ov P.P.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
12. *Kieser M., Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1980. V. 469. S. 164.
13. *Greis O., Kieser M.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1981. V. 479. S. 165.
14. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // J. Less-Common Met-als. 1982. V. 85. № 12. P. 155.
15. *Greis O., Haschke J.M.* Rare earth fluorides // Hand-
book on the physics and chemistry of rare earths / Eds.
Gscheidner K.A., Eyring L. North-Holland, Amster-
dam: 1982. V. 5. Ch. 45. P. 387.
16. *Gettmann W., Greis O.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 26. № 3. P. 255.
17. *Lechtenbohmer C., Greis J.* // J. Less-Common Metals. 1978. V. 61. № 2. P. 177.
18. *Greis O., Kieser M.* // J. Less-Common Metals. 1980. V. 75. № 1. P. 119.
19. *Dib A., Aleonard S., Roux M.T.* // J. Solid State Chem. 1984. V. 52. P. 292.
20. *Greis O., Uwais B.M., Horne W.* // Z. Kristallogr. 1989. V. 186. S. 104.
21. *Максимов Б.А., Соланс Х., Дудка А.П. и др.* // Кри-
сталлография. 1996. Т. 41. № 1. С. 51.
22. *Dib A., Aleonard S.* // J. Solid State Chem. 1986. V. 64. № 2. P. 148.
23. *Сульянова Е.А., Молчанов В.Н., Верин И.В. и др.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 554.
24. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.
25. *Sobolev B.P.* The rare earth trifluorides. Part 2. Intro-
duction to materials science of multicomponent metal
fluoride crystals. Institute of Crystallography, Moscow
and Institut d'Estudis Catalans., Barcelona, 2001.
26. *Reau J.M., Fedorov P.P., Rabardel L. et al.* // Mater.
Res. Bull. 1983. V. 16. P. 1235.
27. *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. S268.