

**ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 546.161

**РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЯЧЕЕК И ПЛОТНОСТИ
КРИСТАЛЛОВ $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ И $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$
(R – РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)**

© 2021 г. Н. И. Сорокин*

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

*e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.11.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 02.02.2021 г.

В рамках модели, учитывающей ионный тип связи, аддитивность свойств и размерный фактор при гетеровалентных замещениях, рассчитаны параметры элементарных ячеек $a_{\text{cal}}(x)$ и рентгенографическая плотность $\rho_X(x)$ для 45 новых нестехиометрических фаз $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{R} = \text{La} - \text{Lu}$, Y) на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 (тип флюорита – CaF_2). Сравнение рассчитанных параметров решетки $a_{\text{cal}}(x)$ и имеющихся в литературе экспериментальных значений $a(x)$ для этих фаз показывает удовлетворительное совпадение. Концентрационные зависимости $a_{\text{cal}}(x)$ и $\rho_X(x)$ могут быть использованы для контроля состава выращенных из расплава кристаллов $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ при исследованиях их дефектной структуры и фундаментальных свойств.

Ключевые слова: фториды, редкоземельные элементы, нестехиометрические фазы, структура флюорита, параметры решетки, плотность

DOI: 10.31857/S0044457X21070138

ВВЕДЕНИЕ

Гомологический ряд дифторидов металлов с химической формулой MF_2 , относящихся к структурному типу флюорита (тип CaF_2 , пр. гр. $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$), включает десять кристаллов: $\text{CaF}_2 - \text{SrF}_2 - \text{CdF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{SmF}_2 - \text{EuF}_2 - \text{YbF}_2 - \text{PbF}_2 - \text{RaF}_2 - \text{HgF}_2$. Свойства HgF_2 и RaF_2 и их взаимодействия с другими фторидами плохо изучены вследствие того, что первый сильно токсичен (к тому же обладает значительной долей ковалентной составляющей химической связи), а второй практически недоступен из-за трудностей получения. Из восьми оставшихся дифторидов, характеризующихся ионным типом химической связи, для пяти из них (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CdF_2 , PbF_2) достаточно полно изучены фазовые диаграммы $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$, где вторым компонентом являются трифториды редкоземельных элементов (РЗЭ) $\text{La} - \text{Lu}$, Y [1, 2]. Типичными продуктами химических взаимодействий в системах $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ с $\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Cd и Pb являются флюоритовые нестехиометрические фазы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, которые представляют собой гетеровалентные твердые растворы с переменным числом атомов в элементарной ячейке. Области гомогенности этих нестехиометрических

фаз содержат десятки мольных процентов трифторидов РЗЭ.

В физико-химических исследованиях получен большой массив экспериментальных данных по параметрам элементарных ячеек для пяти семейств флюоритовых фаз: $\text{Ca}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Cd}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$. Их концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки $a(x)$ и плотности $\rho(x)$ изучены в [3–7]. На основании этого массива экспериментальных данных с учетом размерных эффектов при гетеровалентных замещениях катионов получены общие аппроксимирующие выражения $a_{\text{cal}} = f(x)$ для параметров элементарных ячеек флюоритовых фаз в системах $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Cd и Pb) [4, 8]. Используя аналогичный подход, авторы [9] вывели общее аналитическое выражение для параметров решетки флюоритовых фаз в системах $\text{NaF} - \text{RF}_3$.

В отличие от систем $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ ($\text{M} = \text{Ca}$, Sr , Ba , Cd и Pb), фазовые взаимодействия в системах с $\text{M} = \text{Sm}^{2+}$, Eu^{2+} и Yb^{2+} практически не изучены. В основном исследованы изотермические сечения в небольшом числе таких систем [10–19]. Достаточно полно исследована только фазовая диа-

грамма системы $\text{EuF}_2\text{—GdF}_3$ при $1200\text{—}1500^\circ\text{C}$ [20]. Параметры элементарных ячеек большинства флюоритовых фаз $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ экспериментально не определены.

Кристаллы $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) занимают важное место во фторидном материаловедении. В фундаментальных исследованиях они широко используются как модельные кристаллические среды с частично разупорядоченной структурой. Обсуждаются перспективы их практического применения в разных технических устройствах в качестве фторпроводящих твердых электролитов, люминофоров, сцинтилляторов, оптических и лазерных материалов (инфракрасная и ультрафиолетовая области) [1, 21–24]. Важным преимуществом кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ перед однокомпонентными прототипами MF_2 является возможность контролируемого изменения физических свойств путем вариации состава (x). Это позволяет конструировать фторидные материалы с эксплуатационными характеристиками, максимально отвечающими требованиям научных и технических решений.

В настоящее время кристаллы на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 привлекают пристальное внимание и их физические свойства активно исследуются [25–30]. В связи с этим актуальной задачей является расчет параметров решетки и плотности трех новых семейств флюоритовых фаз: $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, где $\text{R} = \text{La}^{3+}\text{—}\text{Lu}^{3+}, \text{Y}^{3+}$. Эти данные могут быть полезны для контроля состава выращенных кристаллов (например, при выборе кристаллических подложек при эпитаксиальном росте пленок) и в исследованиях физических свойств твердых растворов на основе редкоземельных дифторидов.

Целью работы является расчет параметров элементарных ячеек и плотности для 45 флюоритовых фаз $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ на основе ди- и трифторидов РЗЭ.

УТОЧНЕНИЕ ИОННЫХ РАДИУСОВ КАТИОНОВ Sm^{2+} , Eu^{2+} И Yb^{2+}

Структурный тип флюорита (CaF_2) является одним из важнейших в современном материаловедении. Кроме фторидов к нему относятся вещества разных химических классов: оксиды (UO_2 , CeO_2), оксофториды (LaOF), хлориды (SrCl_2), а также оксиды (Li_2O) и сульфиды (K_2S) со структурой антифлюорита. Структуру флюоритовых кристаллов MF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m, Z = 4$) можно представить в виде соединенных по ребрам анионных кубов F_8 (сторона куба F_8 равна половине параметра элементарной ячейки), центрированных катионами в шахматном порядке. Катионы рас-

положены по закону кубической плотнейшей упаковки, при этом все тетраэдрические пустоты этой упаковки заняты анионами, октаэдрические пустоты остаются свободными.

Параметры кубической решетки (a_0) флюоритовых кристаллов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$) с доминирующим ионным типом химической связи относятся к их фундаментальным кристаллохимическим характеристикам. Высокая степень ионности химической связи кристаллов MF_2 находит отражение в высокой “чувствительности” их свойств к тонким изменениям ионных радиусов (r_2) катионов M^{2+} . Величина параметра решетки a_0 дифторидов MF_2 зависит в первую очередь от характеристик катионов M^{2+} .

В табл. 1 приведены ионные радиусы r_2 (из системы “кристаллических” радиусов [31] для координационного числа 8), заряд ядра Z и электронная структура катионов, параметры элементарных ячеек a_0 и температуры плавления T_{fus} [1] для кристаллов MF_2 со структурой флюорита. Из данных табл. 1 видно, что температуры плавления SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 ($1401\text{—}1417^\circ\text{C}$) лишь незначительно ниже, чем SrF_2 (1464°C), но существенно выше, чем PbF_2 (825°C). Это указывает на высокую термическую стабильность редкоземельных дифторидов.

Зависимость параметра элементарных ячеек a_0 кристаллов от ионных радиусов катионов r_2 для гомологического ряда дифторидов MF_2 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ra}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Yb}$) показана на рис. 1. Видно, зависимость $a_0 = f(r_2)$ не приводит к общей корреляции для всего гомологического ряда флюоритовых кристаллов MF_2 . Ряд флюоритовых дифторидов разделяется на две группы кристаллов. К первой группе относятся кристаллы CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , RaF_2 и CdF_2 , вторая группа включает кристаллы PbF_2 , SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 .

Как было показано в [4, 8], для кристаллов MF_2 с $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Cd}$ наблюдается линейная корреляция между величинами параметра решетки a_0 (Å) и ионного радиуса r_2 (Å) (коэффициент корреляции 0.999):

$$a_0 = 2.2975 + 2.502r_2. \quad (1)$$

Эта корреляция выполняется и для RaF_2 , но нарушается для кубической модификации PbF_2 и трех редкоземельных дифторидов (рис. 1). На отклонение значений a_0 кристаллов PbF_2 и EuF_2 от уравнения (1) впервые было указано в работе [4].

На величину параметра решетки кристаллов MF_2 влияют как размерный (ионный радиус катионов), так и поляризационный (электронная структура катионов) факторы. Во второй группе кристаллов роль поляризационного фактора существенна, поэтому катионы Pb^{2+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} и

Yb^{2+} “как бы эффективнее” увеличивают параметр решетки. Для дифторидов PbF_2 , SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 необходимо ввести поправку, учитывающую влияние на величину параметра решетки электронной конфигурации катионов M^{2+} .

В модели ионного кристалла предполагается, что структура построена из шаровых упаковок катионов и анионов. При образовании флюоритовой структуры у ионных кристаллов MF_2 анионы раздвигают плотнейшую кубическую упаковку катионов. В результате для флюоритовых фторидов плотность катионной упаковки равна 50–60% (плотность плотнейшей кубической упаковки шаров значительно выше и составляет 74%).

В работе [4] приведены уточненные по корреляции (1) радиусы катионов Pb^{2+} и Eu^{2+} (табл. 2). Оказалось, что этот радиус для Pb^{2+} можно успешно использовать для расчета параметров элементарных ячеек нестехиометрических фаз $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ на основе флюоритовой модификации PbF_2 . Поэтому для расчета параметров элементарных ячеек гетеровалентных растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ будем использовать уточненные по корреляции (1) ионные радиусы катионов Sm^{2+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} , приведенные в табл. 2.

РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ И $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$

В работе [4] получено общее аналитическое выражение $a_{\text{cal}} = f(x, r_2, r_3)$ для параметров решетки флюоритовых фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ с $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и Cd :

$$a_{\text{cal}} = 2.2975 + 2.502r_2 + [2.480(r_3 - r_2) + 0.794r_2^{-2.094}]x, \quad (2)$$

где r_2 и r_3 – ионные радиусы двух- и трехвалентных катионов соответственно. В этом исследовании показано, что уравнение (2) также справедливо для флюоритовых фаз $\text{Pb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ при использовании для катиона Pb^{2+} значения радиуса $r_2 = 1.456 \text{ \AA}$. Можно предположить, что уравнение (2) будет выполняться для флюоритовых фаз $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ с учетом уточненных по корреляции (1) значений радиусов катионов Sm^{2+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} .

Для расчета a_{cal} преобразуем уравнение (2) к виду:

$$a_{\text{cal}}(x) = a_0 + k_a x, \quad (3)$$

где линейный коэффициент $k_a = 2.480(r_3 - r_2) + 0.794r_2^{-2.094}$. Рассчитанные по уравнениям (2) и (3) значения коэффициентов k_a для флюоритовых фаз на основе матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 даны в

Таблица 1. Характеристики катионов (ионные радиусы r_2 , заряд ядра Z , электронная структура химического элемента M), параметры элементарных ячеек (a_0) и температуры плавления (T_{fus}) кристаллов MF_2 со структурой флюорита

MF_2	Z	Электронная структура M	$a_0, \text{ \AA}$	$r_2, \text{ \AA}$	$T_{\text{fus}}, \text{ }^\circ\text{C}$
CaF_2	20	[Ar] $4s^2$	5.463 [1]	1.26	1418
SrF_2	38	[Kr] $5s^2$	5.800 [1]	1.40	1464
BaF_2	56	[Xe] $6s^2$	6.200 [1]	1.56	1354
CdF_2	48	[Kr] $4d^{10}5s^2$	5.388 [1]	1.24	1075
PbF_2	82	[Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	5.940 [1]	1.43	825
SmF_2	62	[Xe] $4f^66s^2$	5.867 [18] 5.866 [19] 5.871 [32] 5.8710 [13]	1.41	1417
EuF_2	63	[Xe] $4f^76s^2$	5.840 [19] 5.840 [17] 5.842 [32] 5.836 [16] 5.8423 [14] 5.8430 [20] 5.8425 [33]	1.39	1401
YbF_2	70	[Xe] $4f^{14}6s^2$	5.599 [32] 5.5993 [15]	1.28	1407
RaF_2	88	[Rn] $7s^2$	6.381 [34]	1.62	~1200

Таблица 2. Уточнение ионных радиусов катионов Sm^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} и Pb^{2+}

MF_2	$a_0, \text{ \AA}$	$r_2, \text{ \AA}$ в системе радиусов [31]	$r_2, \text{ \AA}$ по уравнению (1)
SmF_2	5.871	1.41	1.428
EuF_2	5.842 5.840	1.39	1.417 1.415 [4]
YbF_2	5.599	1.28	1.320
PbF_2	5.940	1.43	1.456 [4]
RaF_2	6.381	1.62	1.632

табл. 3, из которой видно, что возрастание параметра решетки при увеличении состава (x) сменяется его падением для твердых растворов $\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ между $\text{R} = \text{Ce}$ и Pr , для $\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ между $\text{R} = \text{Pr}$ и Nd , для $\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ между $\text{R} = \text{Er}$ и Tm .

Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки для некоторых нестехиометрических фаз на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 приведены в табл. 4 и на рис. 2. Их сравне-

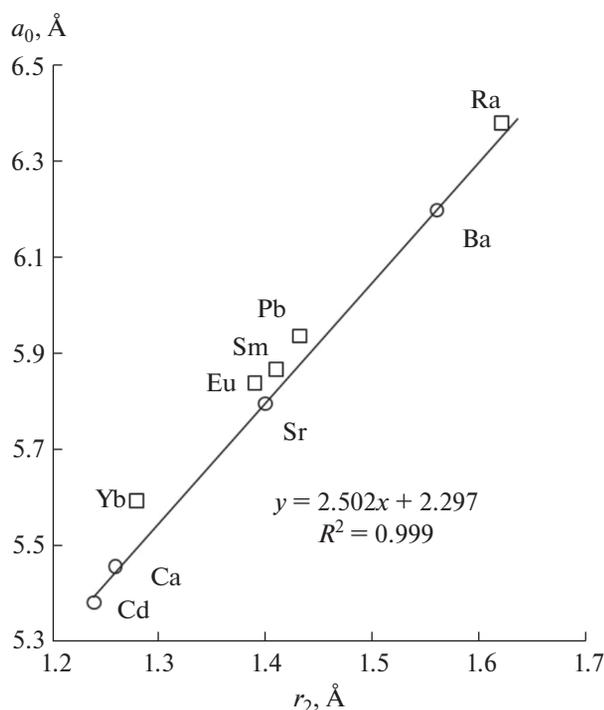


Рис. 1. Зависимость параметра элементарных ячеек a_0 кристаллов от ионного радиуса катиона r_2 (по Шеннону [31]) для кристаллов MF_2 со структурой флюорита: кружки – CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и CdF_2 ; квадраты – PbF_2 , SmF_2 , EuF_2 , YbF_2 и RaF_2 ; прямая – корреляция (1) для CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 и CdF_2 .

ние показывает хорошее совпадение (за исключением сильно выпадающих данных [12, 16]).

Сильные зависимости $a_{cal}(x)$ могут быть использованы для контроля состава твердых растворов на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 в исследованиях концентрационных зависимостей их физических свойств. Однако для фаз $Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Ce, Pr$), $Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Pr, Nd$) и $Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = Er, Tm$) и соседних фаз, близких к ним, концентрационная зависимость параметра решетки слабая, что не позволяет ее использовать для контроля состава флюоритовых кристаллов. В этом случае для контроля состава нестехиометрических фаз могут быть использованы денситометрические данные.

РАСЧЕТ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ ФЛЮОРИТОВЫХ ФАЗ

$Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$, $Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$ И $Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$

Рентгеновскую плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_x = ZM/(a^3 N_A), \quad (4)$$

где число формульных единиц в элементарной ячейке (Z) равно 4, a – параметр решетки, M –

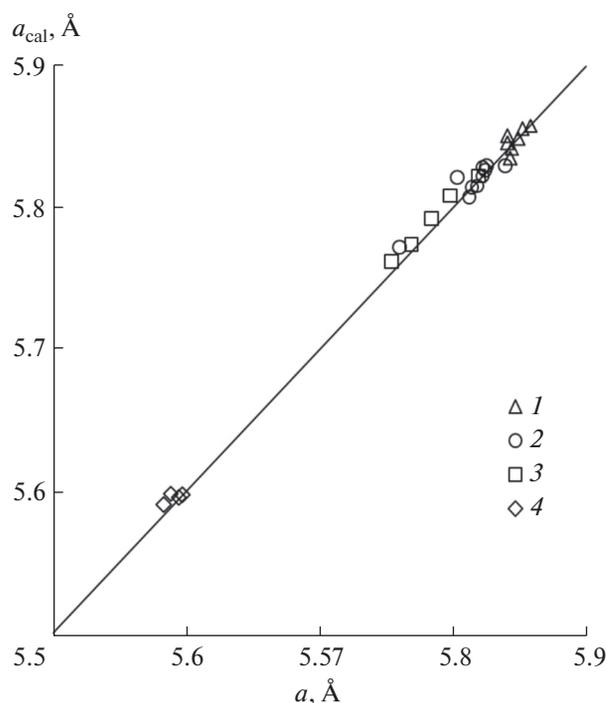


Рис. 2. Экспериментальные (a) и рассчитанные (a_{cal}) значения параметра решетки для флюоритовых фаз: 1 – SmF_{2+x} [13, 18, 19], 2 – EuF_{2+x} [11, 14, 17, 19, 29, 35, 36], 3 – $Eu_{1-x}Gd_xF_{2+x}$ [20], 4 – YbF_{2+x} [11, 15, 29], прямая – уравнение $y = x$.

молярная масса, N_A – число Авогадро. Расчет молярной массы предусматривал схему изоморфного замещения в структуре твердого раствора с компенсацией разницы в зарядах катионов за счет образования междоузельных ионов фтора F_i^- [18, 19]:



В работе [3] показано, что для флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$) зависимости плотности от состава удовлетворяют линейным уравнениям. Этот факт позволяет предположить, что и в случае флюоритовых фаз на основе MF_2 ($M = Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}$) экспериментальные значения плотности будут совпадать с рентгеновской плотностью, рассчитанной по междоузельной модели образования анионных дефектов.

Тогда в первом приближении, по крайней мере в области невысоких концентраций трифторидов ($x \leq 0.2$), зависимости плотности флюоритовых твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}$) от состава можно описать линейным законом:

$$\rho_x(x) = \rho_0 + k_p x, \quad (6)$$

Таблица 3. Рассчитанные значения линейного коэффициента k_a в уравнении (3) для флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = Sm, Eu, Yb$)

R	Значения коэффициента k_a при разном R, Å		
	$Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$, $a_0 = 5.871 \text{ Å}$ [13]	$Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$, $a_0 = 5.842 \text{ Å}$ [14]	$Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$, $a_0 = 5.599 \text{ Å}$ [15]
La	0.059	0.092	0.394
Ce	0.017	0.050	0.352
Pr	-0.025	0.008	0.310
Nd	-0.067	-0.034	0.268
Sm	-0.142	-0.108	0.193
Eu	-0.174	-0.141	0.161
Gd	-0.206	-0.173	0.129
Tb	-0.238	-0.205	0.097
Dy	-0.271	-0.237	0.064
Ho	-0.300	-0.267	0.035
Er	-0.328	-0.294	0.007
Tm	-0.353	-0.319	-0.017
Yb	-0.375	-0.341	-0.040
Lu	-0.395	-0.361	-0.059
Y	-0.291	-0.257	0.044

где ρ_0 – плотность MF_2 , k_p – линейный коэффициент изменения плотности. С учетом уравнений (2)–(6) имеем:

$$k_p = -3k_a\rho_0/a_0. \quad (7)$$

Значения линейного коэффициента k_p для флюоритовых фаз на основе матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2 , рассчитанные по уравнению (7), даны в табл. 5.

Рассчитанные и экспериментальные [19] плотности для нестехиометрических флюоритовых фаз SmF_{2+x} и EuF_{2+x} ($x \leq 0.2$) приведены в табл. 6 и показывают удовлетворительное совпадение.

Измерения плотности можно использовать в качестве экспресс-метода определения содержания примесного компонента в нестехиометрических фторидных фазах. Денситометрический метод не приводит к разрушению кристаллов и позволяет использовать их в дальнейших исследованиях. Этот метод можно применять для определения количественного состава даже таких твердых растворов, в которых параметры решетки меняются лишь в незначительной степени, и по этой причине их нельзя использовать для нахождения концентрации RF_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована зависимость между параметрами решетки a_0 кристаллов и ионными радиусами r_2 катионов в гомологическом ряду дифторидов металлов MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Ra, Cd, Pb^{2+}, Eu^{2+}, Sm^{2+}, Yb^{2+}$) со структурой типа флюорита. Для ионных радиусов из системы Шеннона не выполняется общее уравнение для всех соединений MF_2 . Ряд флюоритовых кристаллов разделяется на две группы. Для дифторидов щелочноземельных элементов (Ca, Sr, Ba , а также, по-видимому, Ra) и Cd , катионы которых характеризуются стабильной степенью окисления $2+$, выполняется уравнение (1). Электронная структура катионов Pb^{2+} и Eu^{2+} , Sm^{2+} , Yb^{2+} с нетипичной для этих редкоземельных элементов степенью окисления $2+$ приводит к отклонению от корреляционного уравнения (1).

В рамках модели шаровых упаковок по корреляции (1) уточнены ионные радиусы катионов Sm^{2+} , Eu^{2+} и Yb^{2+} , которые позволяют рассчитать параметры элементарных ячеек и плотность для 45 новых флюоритовых фаз $Sm_{1-x}R_xF_{2+x}$, $Eu_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $Yb_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La-Lu, Y$). Показано хорошее совпадение рассчитанных параметров решетки a_{cal} и имеющегося в литературе не-

Таблица 4. Рассчитанные и экспериментальные параметры решетки для нестехиометрических фаз на основе флюоритовых матриц SmF_2 , EuF_2 и YbF_2

Фаза	Значения параметра решетки, Å	
	a_{cal} , расчет по уравнению (2)	a , эксперимент
$\text{Sm}_{1-x}^{2+}\text{Sm}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.07$	5.860	5.811 [29]
$x = 0.09$	5.858	5.858 [19]
$x = 0.10$	5.856	5.852 [13]
$x = 0.14$	5.851	5.841 [18]
$x = 0.15$	5.849	5.849 [19]
$x = 0.17$	5.846	5.841 [13]
$x = 0.20$	5.842	5.844 [19]
$x = 0.25$	5.835	5.843 [19]
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{La}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.50$	5.889	5.830 [12]
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.09$	5.830	5.834 [19]
$x = 0.10$	5.829	5.825 [11]
$x = 0.11$	5.827	5.822 [14]
$x = 0.14$	5.823	5.824 [29]
$x = 0.15$	5.822	5.822 [19]
$x = 0.19$	5.816	5.803 [17]
$x = 0.20$	5.815	5.818 [35]
$x = 0.25$	5.808	5.814 [19]
$x = 0.5$	5.773	5.812 [19]
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Gd}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.113$	5.823	5.76 [36]
$x = 0.198$	5.809	5.819 [20]
$x = 0.291$	5.793	5.798 [20]
$x = 0.33$	5.786	5.784 [20]
$x = 0.394$	5.775	5.752 [16]
$x = 0.462$	5.763	5.769 [20]
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Y}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.33$	5.758	5.754 [20]
$\text{Yb}_{1-x}^{2+}\text{Yb}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0.01$	5.600	5.729 [16]
$x = 0.03$	5.599	5.589 [29]
$x = 0.07$	5.597	5.598 [11, 29]
$x = 0.194$	5.592	5.595 [11, 29]
		5.584 [15]

большого числа экспериментальных значений параметров решетки a для кристаллов $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ ($\text{M} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$).

Рассчитана рентгенографическая плотность этих флюоритовых фаз. Показано удовлетворительное совпадение рассчитанных и экспериментальных значений плотности ρ_x для кристаллов SmF_{2+x} и EuF_{2+x} ($x \leq 0.2$). Измерения плотности можно использовать в качестве экспресс-метода

контроля состава нестехиометрических фторидных фаз.

Для практической реализации контроля состава нестехиометрических кристаллов в исследованиях физических свойств нами приведены в табл. 3 и 5 рассчитанные значения линейных коэффициентов в концентрационных зависимостях параметра решетки и плотности для 45 новых флюоритовых фаз $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ в бинарных системах

Таблица 5. Рассчитанные значения линейного коэффициента k_p в уравнении (6) для флюоритовых фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($M = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Yb}$)

R	Значения коэффициента k_p при разном R, г/см ³		
	$\text{Sm}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ $\rho_0 = 6.18 \text{ г/см}^3$	$\text{Eu}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ $\rho_0 = 6.33 \text{ г/см}^3$	$\text{Yb}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ $\rho_0 = 7.99 \text{ г/см}^3$
La	-0.187	-0.301	-1.688
Ce	-0.054	-0.164	-1.508
Pr	0.080	-0.027	-1.327
Nd	0.213	0.110	-1.147
Sm	0.448	0.352	-0.828
Eu	0.550	0.457	-0.690
Gd	0.651	0.562	-0.552
Tb	0.753	0.667	-0.414
Dy	0.855	0.771	-0.276
Ho	0.949	0.868	-0.149
Er	1.035	0.957	-0.032
Tm	1.113	1.037	0.074
Yb	1.184	1.110	0.170
Lu	1.247	1.174	0.255
Y	0.918	0.836	-0.191

$\text{MF}_2\text{--RF}_3$ при $M = \text{Sm}^{2+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Yb}^{2+}$ и $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$.

работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения

Таблица 6. Рассчитанные и экспериментальные плотности для нестехиометрических фаз на основе флюоритовых матриц SmF_2 и EuF_2

Фазы	Значения плотности, г/см ³	
	ρ_x , расчет по уравнению (2)	ρ , эксперимент [19]
$\text{Sm}_{1-x}^{2+}\text{Sm}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0$	6.18	6.11
$x = 0.03$	6.19	6.15
$x = 0.09$	6.22	6.19
$x = 0.15$	6.25	6.30
$x = 0.20$	6.27	6.38
$\text{Eu}_{1-x}^{2+}\text{Eu}_x^{3+}\text{F}_{2+x}$:		
$x = 0$	6.33	6.32
$x = 0.04$	6.35	6.33
$x = 0.09$	6.37	6.37
$x = 0.14$	6.39	6.44
$x = 0.20$	6.42	6.56

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d'Estudis Catalans, 2000–2001. Pt. 1–2. 980 p.
2. *Бучинская И.И., Федоров П.П.* // Успехи хим. наук. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
3. *Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 6. С. 952. [*Sorokin N.I., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I.* // Crystallogr. Rep. 2013. V. 58. № 6. P. 948. <https://doi.org/10.1134/S1063774513060217> <https://doi.org/10.7868/S0023476113060222>
4. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 5. С. 1210.
5. *Sobolev B.P., Fedorov P.P.* // J. Less-Common Metals. 1978. V. 60. P. 33.
6. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 337.
7. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // J. Less-Common Metals. 1982. V. 85. P. 155.
8. *Сорокин Н.И.* // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 3. С. 775.
9. *Федоров П.П., Александров В.Б., Бондарева О.С. и др.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 2. С. 280.
10. *Бучинская И.И., Каримов Д.Н., Иванова А.Г. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 5. С. 755. [*Buchinskaya I.I., Karimov D.N., Ivanova A.G. et al.* // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. № 5. P. 774.

- <https://doi.org/10.1134/S1063774518050073>
<https://doi.org/10.1134/S0023476118050077>
11. *Иваненко А.П., Компаниченко Н.М., Омельчук А.А. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 6. С. 902. [*Ivanenko A.P., Kompanichenko N.M., Omelchuk A.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 6. P. 841. <https://doi.org/10.1134/S0036023610060045>]
 12. *Виноградова–Жаброва А.С., Финкельштейн Л.Д., Бамбуров В.Г. и др.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1990. Т. 26. № 2. С. 389.
 13. *Greis O.* // J. Solid State Chem. 1978. V. 24. P. 227.
 14. *Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. B. 441. S. 39.
 15. *Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1977. B. 430. S. 175.
 16. *Banks E., Nemiroff M.* // Mater. Res. Bull. 1974. V. 9. P. 965.
 17. *Tanguy B., Portier J., Vlasse M., Powchard M.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1972. T. 3. P. 946.
 18. *Stezowski J.J., Eick H.A.* // Inorg. Chem. 1970. V. 9. P. 1102.
 19. *Catalano E., Bedford R.G., Silveira V.G., Wickmann H.H.* // Phys. Chem. Solids. 1969. V. 30. P. 1613.
 20. *Petzel T., Ahnen Th.* // Termochim. Acta. 1985. V. 90. P. 61.
 21. *Sobolev B.P., Sorokin N.I., Bolotina N.B.* // Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds. Tressaud A., Poeppelmeier K. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 465.
 22. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870. [*Sorokin N.I., Sobolev B.P.* // Crystallogr. Rep. 2007. V. 52. № 5. P. 842. <https://doi.org/10.1134/S1063774507050148>]
 23. *Соболев Б.П., Голубев А.М., Эрреро П.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 1. С. 148. [*Sobolev B.P., Golubev A.M., Herrero P.* // Crystallogr. Rep. 2003. V. 48. № 1. P. 141. <https://doi.org/10.1134/1.1541755>]
 24. *Sobolev B.P.* (ed). Multicomponent crystals based on heavy metal fluorides for radiation detectors. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1994. 261 p.
 25. *Mirinov E.A., Palashov O.V., Karimov D.N.* // Scripta Materialia. 2019. V. 162. P. 54. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.039>
 26. *Mironov E.A., Volkov M.R., Palashov O.V. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 114. № 7. P. 073506. <https://doi.org/10.1063/1.5084024>
 27. *Каримов Д.Н., Гребенев В.В., Иванова А.Г. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 4. С. 586. [*Karimov D.N., Grebenev V.V., Ivanova A.G. et al.* // Crystallogr. Rep. 2018. V. 63. № 4. P. 614. <https://doi.org/10.1134/S1063774518040107>]
<https://doi.org/10.1134/S0023476118040100>
 28. *Попов П.А., Моисеев Н.В., Каримов Д.Н. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 5. С. 806. [*Popov P.A., Moiseev N.V., Karimov D.N. et al.* // Crystallogr. Rep. 2015. V. 60. № 5. P. 740. <https://doi.org/10.1134/S1063774515050090>]
<https://doi.org/10.7868/S0023476115050094>
 29. *Компаниченко Н.М., Омельчук А.А., Иваненко А.П. и др.* // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 12. С. 1887. [*Kompanichenko N.M., Omelchuk A.A., Ivanenko A.P. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. № 12. P. 1835. <https://doi.org/10.1134/S1070427213120069>]
 30. *Соболев Б.П., Туркина Т.М., Сорокин Н.И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 702. [*Sobolev B.P., Turkina T.M., Sorokin N.I. et al.* // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. № 4. P. 657. <https://doi.org/10.1134/S1063774510040206>]
 31. *Shannon R.D.* // Acta Crystallogr. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
 32. *Petzel T., Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. B. 398. S. 95.
 33. *Petzel T.* // J. Less-Common. Metals. 1985. V. 108. P. 241.
 34. *Schulze G.E.R.* // Z. Phys. Chem. 1936. V. 32B. № 1. P. 430.
 35. *Petzel T., Greis O.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1972. B. 388. S. 137.
 36. *Бамбуров В.Г., Панова М.В., Виноградова А.С.* // 2-ой Всесоюз. симп. по химии неорган. фторидов. М.: Изд-во АН СССР, 1979. С. 206.