

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ  $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$ © 2023 г. И. И. Бучинская<sup>1,\*</sup>, Т. О. Теплякова<sup>1</sup>, Н. И. Сорокин<sup>1</sup>, Д. Н. Каримов<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, ФНИИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

\* E-mail: buchinskayaii@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2022 г.

После доработки 21.11.2022 г.

Принята к публикации 01.12.2022 г.

Композиционные наноматериалы составов  $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$  с  $0.4 \leq x \leq 0.6$  получены методом направленной кристаллизации расплава во фторированной атмосфере. Изучены структурные, оптические, механические и электрофизические характеристики полученных наноконструктов. Двухфазные композиты  $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$  имеют тонкую ламеллярную микроструктуру. Толщина ламелей уменьшается с увеличением содержания  $\text{BaF}_2$  и достигает величины 30–50 нм для состава с  $x = 0.5$ . Композиты сохраняют высокую прозрачность в ИК-диапазоне, близкую к уровню исходных компонентов. Величины микротвердости ( $H_V \sim 5.0$  ГПа) и ионной проводимости ( $\sigma_{dc} = (1-3) \times 10^{-3}$  См/см при 823 К) таких композитов существенно превышают соответствующие характеристики кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Изученные фторидные наноконструкты являются перспективными материалами для практического применения в фотонике и ионике твердого тела.

DOI: 10.31857/S0023476123020054, EDN: BPZTRK

## ВВЕДЕНИЕ

Функциональные материалы на основе дифторидов металлов  $M\text{F}_2$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Cd}$ ) со структурой флюорита в виде кристаллов, керамики и пленок находят широкое применение в различных областях науки и приборостроения, особенно в фотонике и электрохимии [1–3]. В большинстве бинарных систем  $M'\text{F}_2\text{--}M''\text{F}_2$  образуются области непрерывных твердых растворов:  $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2$  [4],  $\text{CaF}_2\text{--CdF}_2$  [5],  $\text{CdF}_2\text{--SrF}_2$  [5],  $\text{SrF}_2\text{--BaF}_2$  [6],  $\text{PbF}_2\text{--SrF}_2$ ,  $\text{PbF}_2\text{--BaF}_2$  [7] и  $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$  [7, 8]. В отличие от этих систем в системе  $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$  изоморфизм компонентов сильно ограничен из-за большого различия в параметрах кубической решетки ( $a = 5.463$  и  $6.200$  Å для  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  соответственно) [9]. По данным фазовой диаграммы  $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$  в системе существует перитектическое равновесие, предельные концентрации твердых растворов при температуре перитектики составляют  $62 \pm 5$  мол. %  $\text{BaF}_2$  в матрице  $\text{CaF}_2$  и  $8 \pm 2$  мол. %  $\text{CaF}_2$  в матрице  $\text{BaF}_2$ . При этом закалить однофазные образцы удастся только в узких концентрационных диапазонах. Получение кристаллов оптического качества составов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ) и  $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_2$  ( $y = 1 - x$ ,  $0 \leq y \leq 0.06$ ) описано в [10, 11],  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  ( $0.001 \leq x \leq 0.05$ ) и  $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_2$  ( $0 \leq y \leq 0.06$ ) – в [12]. При других концентрациях компонентов наблюдается

распад твердого раствора в виде помутнения в объеме кристалла.

Кроме монокристаллов на основе системы  $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$  были получены пленки, нанопорошки и керамические композиты, которые являются перспективными материалами фотоники (оптические покрытия) и ионики твердого тела (твердые электролиты) [13–22].

Наноматериалы  $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$  представляют особый интерес как фторпроводящие твердые электролиты. Наноразмерный эффект в ионной проводимости был уже найден для индивидуальных дифторидов [23–25]. Гетерослой  $\dots/\text{CaF}_2/\text{BaF}_2/\text{CaF}_2/\dots$  [13–17], осажденные методом молекулярно-лучевой эпитаксии, проявляют повышенную двумерную ионную проводимость вдоль слоев.

Путем механосинтеза (МС) удалось получить непрерывный флюоритовый твердый раствор во всем диапазоне концентраций компонентов и исследовать в нем ионную подвижность и механизм ионного переноса [18–21, 25]. Однако непрерывный твердый раствор  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  оказался неравновесным и претерпевал при 723 К превращение в смесь двух фаз с параметрами решетки, близкими к чистым  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  [21].

В [22] исследована электропроводность наноконпозиционного образца состава  $0.7\text{CaF}_2\text{--}0.3\text{BaF}_2$ , полученного методом спонтанной кристаллизации из расплава. Обнаружено повыше-

ние проводимости композита по сравнению с исходными компонентами. Но в [22] не исследовали концентрационную зависимость проводимости композитов  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$ .

Целью настоящей работы является получение объемных наноструктурированных композиционных материалов в системе  $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$  из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации и исследование их функциональных характеристик.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

*Направленная кристаллизация* расплава составов  $0.4\text{CaF}_2-0.6\text{BaF}_2$ ,  $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$  и  $0.6\text{CaF}_2-0.4\text{BaF}_2$  осуществлялась методом Бриджмена в графитовом тепловом узле в многоячейстом графитовом тигле. В качестве исходных реактивов использовали бой оптических кристаллов  $\text{CaF}_2$  марки ФК-У и  $\text{BaF}_2$  марки ФБ-И. В качестве фторирующего агента использовали  $\text{SF}_4$ . Расплав компонентов выдерживали при 1600 К для гомогенизации в течение 3 ч. Температурный градиент в ростовой зоне составлял 80 К/см, скорость вывода тигля из горячей зоны — 5 мм/ч. Скорость охлаждения композитов составляла 100 К/ч. Потери на испарение не превышали 0.5 мас. %.

Образцы для исследований толщиной  $h = 1-10$  мм вырезали из центральных участков слитков и полировали.

*Рентгенофазовый анализ* выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ). Дифрактограммы регистрировали в диапазоне углов  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $100^\circ$ . Расчет параметров элементарной ячейки в рамках пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программы Jana2006.

*Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ)* для изучения морфологических особенностей микроструктуры композитов проводили с помощью растрового электронного микроскопа Scios (FEI Company) с использованием детектора обратно рассеянных электронов в режиме Optiplan.

*Спектры пропускания* полученных нанокомпозитов регистрировали при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Cary 5000 (Agilent Technologies) и ИК-фурье-спектрометра Nicolet Nexus 5700 (Thermo Scientific) в диапазоне длин волн  $\lambda = 0.2-16$  мкм.

*Показатель преломления  $n_D$*  ( $\lambda = 0.589$  мкм) измеряли при комнатной температуре при помощи рефрактометра ИРФ-454.

*Твердость образцов  $H_V$*  исследовали при комнатной температуре методом микроиндентирования на твердомере Durolin-MH-6 (Metkon In-

struments) по методу Виккерса. Значения микротвердости  $H_V$  [кгс/мм<sup>2</sup>] рассчитывали по формуле

$$H_V = 1.8544P/d^2, \quad (1)$$

где  $P$  [г] — нагрузка на индентор,  $d$  [мм] — диаметр диагонали отпечатка индентора. Измерения проводили при  $P = 50$  г (25 г для образца  $0.6\text{CaF}_2-0.4\text{BaF}_2$ ) и времени выдержки индентора 10 с. Погрешность измерения  $H_V$  не превышала 6%.

*Ионную проводимость  $\sigma_{dc}$*  бинарных композитов  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц в вакууме  $\sim 1$  Па в интервале температур 636–831 К. Описание методики импедансных измерений приведено в [26]. Для кондуктометрических измерений использовали образцы в виде монолитных таблеток толщиной до 2 мм. В качестве электродов, наносимых на торцы таблеток в виде кругов 4 и 6 мм, использовали графитовую пасту DAG-580. Наличие блокирующего эффекта от графитовых электродов указывает на преимущественный ионный характер электропроводности.

Величину электропроводности  $\sigma_{dc}$  на постоянном токе рассчитывали по формуле

$$\sigma_{dc} = h/(R_b S), \quad (2)$$

где  $R_b$  — объемное сопротивление,  $h$  — толщина образца,  $S$  — площадь электрода. Погрешность определения  $\sigma_{dc}$  равна 5%.

Параметры ионной проводимости определяли из уравнения Аррениуса–Френкеля

$$\sigma_{dc} T = A \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель и  $E_a$  — энергия активации электропроводности.

## ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИТОВ

### $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$

Полученные из расплава композиты  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  имели разную степень прозрачности и сохраняли монолитность. Их внешний вид, определяемый твердофазным распадом в системе  $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$  при охлаждении, в сравнении с чистыми кристаллическими компонентами показан на рис. 1. Прозрачность материала визуально увеличивается с увеличением доли  $x$ .

Рентгенофазовый анализ выявил во всех композитных образцах присутствие двух флюоритовых фаз (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) одинакового состава в разном количественном соотношении (табл. 1). В качестве примера на рис. 2 приведена дифрактограмма композита для  $x = 0.5$ . Если считать, что для системы  $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$  справедливо правило Вегарда, можно оценить составы предельных твердых растворов как  $\text{Ca}_{0.985}\text{Ba}_{0.015}\text{F}_2$  и  $\text{Ca}_{0.050}\text{Ba}_{0.950}\text{F}_2$

с точностью до  $\Delta x = \pm 0.005$ . На рис. 3а показана количественная оценка фазового состава трех образцов, проведенная с помощью метода эталонного отношения интенсивностей (RIR). На рис. 3б приведены параметры флюоритовых твердых растворов, как близких к равновесным, так и неравновесных, полученных методом МС [20, 27].

На рис. 4 показаны результаты СЭМ-исследования полученных нанокомпозитов. Все образцы имеют ламеллярную структуру, образовавшуюся в результате твердофазного распада. Толщина ламелей уменьшается с увеличением содержания  $\text{BaF}_2$  и составляет несколько десятков нанометров для образца  $0.4\text{CaF}_2\text{--}0.6\text{BaF}_2$  (рис. 4). Аналогичная микроструктура с толщиной ламелей менее 100 нм была обнаружена у сплава  $0.7\text{CaF}_2\text{--}0.3\text{BaF}_2$  [22]. В образце  $0.6\text{CaF}_2\text{--}0.4\text{BaF}_2$  наряду с колониями ламелей встречаются крупные (до 4 мкм) ограненные включения фазы, обогащенной кальцием. Зародыши этой фазы выпадают первоначально при перитектической кристаллизации твердого раствора данного состава. При понижении температуры на ламели распадается другая фаза, обогащенная барием. В процессе охлаждения зерна “кальциевой” фазы могут дополнительно разрастаться и приобретать огранку.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ $(1-x)\text{CaF}_2\text{--}x\text{BaF}_2$

**Спектры пропускания.** Коротковолновый край пропускания композитов существенно сдвинут в длинноволновую часть спектра по сравнению с чистыми компонентами, глубоко прозрачными в УФ-диапазоне (рис. 5). Прослеживается обратная корреляционная зависимость между характерным размером распадных микроструктур (содержанием  $\text{BaF}_2$  в композите) и положением коротковолновой границы пропускания. Для наиболее прозрачного образца  $0.4\text{CaF}_2\text{--}0.6\text{BaF}_2$  (вставка на рис. 5а) эта граница составляет 0.35 мкм, а для самого визуально непрозрачного образца  $0.6\text{CaF}_2\text{--}$

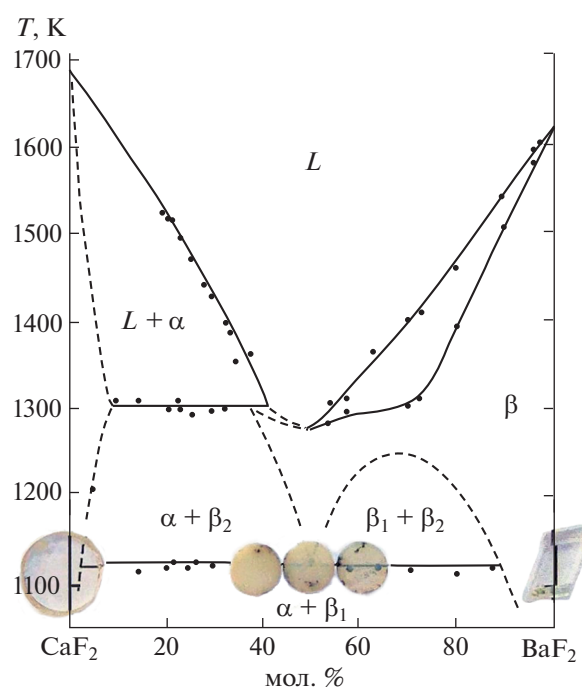


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{CaF}_2\text{--BaF}_2$  [9] и внешний вид материалов соответствующих составов.

$0.4\text{BaF}_2$  она сдвигается в длинноволновую область спектра вплоть до 1 мкм. Изученные композиты сохраняют прозрачность в ИК-области, характерную для кристаллов исходных компонентов (рис. 5а). Граница ИК-пропускания композитов занимает промежуточное положение между однокомпонентными фторидами и монотонно сдвигается в область больших длин волн с ростом содержания  $\text{BaF}_2$  в составе образцов (вставка на рис. 5б). Отметим присутствие характерных для кристаллов  $\text{BaF}_2$  марки ФБ-И полос поглощения ионов  $\text{Pb}^{2+}$ , связанных с использованием  $\text{PbF}_2$  в качестве раскислителя при их промышленном выращивании (кривая 2, рис. 5а).

Таблица 1. Некоторые физические параметры исследованных материалов

Материалы	$a$ , Å $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$	$a$ , Å $\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_2$	$\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2/\text{Ba}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_2$ $\text{Ca}_y\text{F}_2$ (RIR)	$H_V(P=50 \text{ г})$ , ГПа	Эффективный показатель преломления $n_D$	$\sigma_{dc}$ , См/см $T=823 \text{ К}$
$\text{BaF}_2$		6.200		0.75	1.4714	$4 \times 10^{-4}$ [22]
$0.4\text{CaF}_2\text{--}0.6\text{BaF}_2$	5.4710(5)	6.1652(4)	36.5/63.5	1.79	1.4627	$1.3 \times 10^{-3}$
$0.5\text{CaF}_2\text{--}0.5\text{BaF}_2$	5.4677(8)	6.1670(4)	46.3/53.7	1.97	1.4588	$2.5 \times 10^{-3}$
$0.6\text{CaF}_2\text{--}0.4\text{BaF}_2$	5.4742(5)	6.1558(4)	51.5/48.5	2.04	1.4546	$2.4 \times 10^{-3}$
$0.7\text{CaF}_2\text{--}0.3\text{BaF}_2$ [22]	5.473	6.170				$8.6 \times 10^{-3}$
$\text{CaF}_2$	5.463			1.76 [32]	1.4354	$3 \times 10^{-5}$ [22]

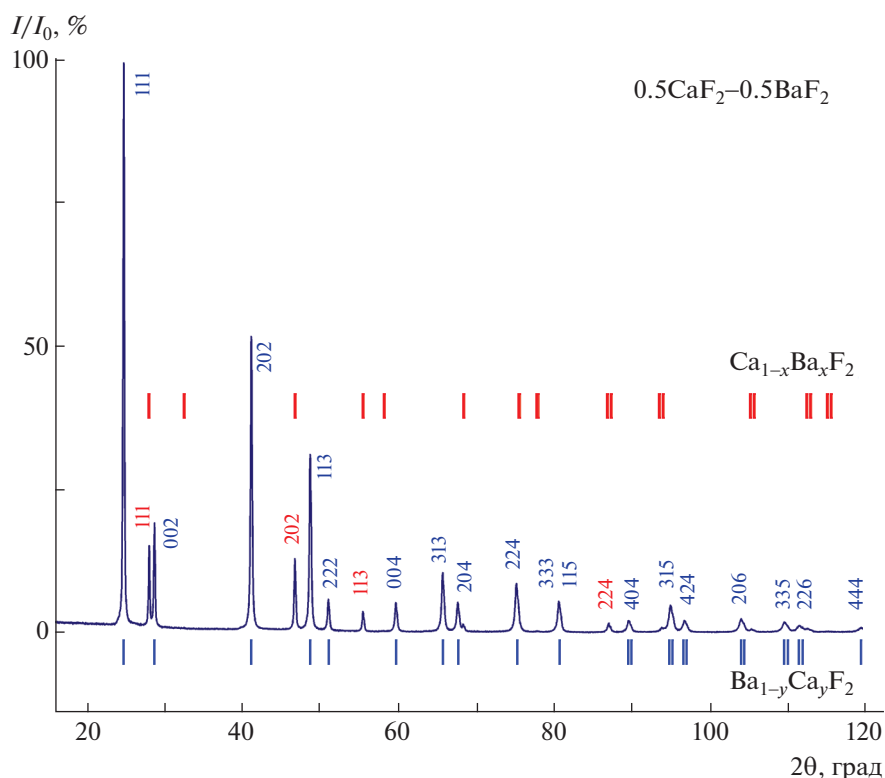


Рис. 2. Дифрактограмма композита с  $x = 0.5$ . Показаны положения рефлексов Брэгга для пр. гр.  $Fm\bar{3}m$  с параметрами  $a = 5.4677(8)$  и  $6.1670(4)$  Å.

**Ионная проводимость.** На рис. 6 показаны температурные зависимости ионной проводимости композиционных материалов, синтезированных из расплава методом направленной кристаллизации; параметры уравнения Аррениуса–Френкеля приведены в табл. 2. Для изученных составов  $(1 - x)CaF_2 - xBaF_2$  при 636–738 К энергии активации практически совпадают (0.75–0.78 эВ), значения ионной проводимости различаются в 2 раза ( $1.3 \times 10^{-3} - 2.5 \times 10^{-3}$  См/см при 823 К). Для композита с  $x = 0.4$  (кривая 1, рис. 6) на температурной зависимости  $\sigma_{dc}(T)$  при высоких температурах (737–824 К) наблюдается второй участок с

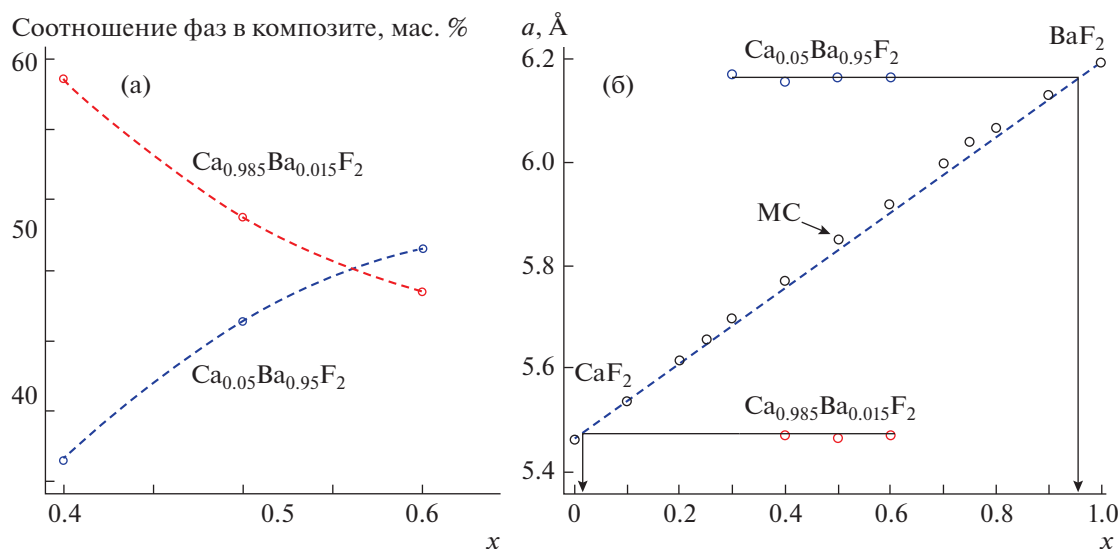
энергией активации  $E_a = 1.09$  эВ. Этот факт указывает на наличие двух механизмов электропроводности в композиционном материале  $0.6CaF_2 - 0.4BaF_2$ . Возможной причиной появления дополнительно высокотемпературного механизма электропроводности является наличие наряду с колониями ламелей крупных включений твердого раствора на основе  $CaF_2$  (рис. 4 для  $x = 0.4$ ).

Для сравнения методик направленной и спонтанной кристаллизаций измерена ионная проводимость композита  $0.5CaF_2 - 0.5BaF_2$ , синтезированного из расплава путем его быстрого охлаждения (табл. 2). Композиционный матери-

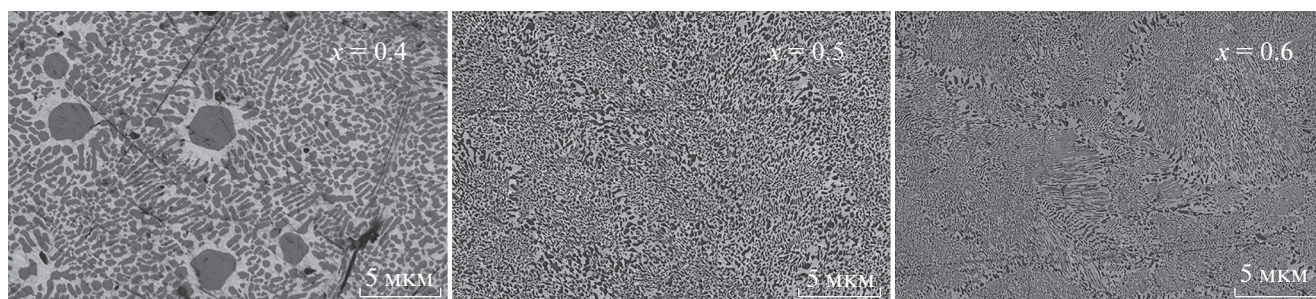
Таблица 2. Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для композиционных материалов в системе  $CaF_2 - BaF_2$

Материалы (1 - x)CaF <sub>2</sub> -xBaF <sub>2</sub>	Способ получения	Температура $\Delta T$ , К	Множитель A, См К/см	Энергия $E_a$ , эВ
0.4CaF <sub>2</sub> -0.6BaF <sub>2</sub>	НК	657–816	$4.20 \times 10^4$	0.75
0.5CaF <sub>2</sub> -0.5BaF <sub>2</sub>	НК	640–831	$1.06 \times 10^5$	0.77
	СК	564–789	$1.44 \times 10^5$	0.84
0.6CaF <sub>2</sub> -0.4BaF <sub>2</sub>	НК	636–738	$6.63 \times 10^4$	0.78
		738–824	$9.17 \times 10^6$	1.09
0.7CaF <sub>2</sub> -0.3BaF <sub>2</sub> [22]	СК	349–833	$4.4 \times 10^4$	0.62

Примечание. НК – направленная кристаллизация, СК – спонтанная кристаллизация.



**Рис. 3.** Процентное содержание фаз  $\text{Ca}_{0.985}\text{Ba}_{0.015}\text{F}_2$  и  $\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{F}_2$  в композитах в зависимости от состава по данным метода RIR (а). Изменение параметров решетки флюоритовых фаз в системе  $\text{CaF}_2$ – $\text{BaF}_2$ ; черные кружки – данные [20] для неравновесных механосинтезированных твердых растворов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  (б).



**Рис. 4.** СЭМ-изображения поверхности композитов  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  в поперечном сечении. Светлая фаза – твердый раствор на основе  $\text{BaF}_2$ .

ал  $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$ , синтезированный методом спонтанной кристаллизации, показывает более высокую энергию активации электропереноса (0.84 эВ) и более низкую ионную проводимость ( $1.3 \times 10^{-3}$  См/см при 823 К). По-видимому, это связано с разным размером зерен в керамических образцах.

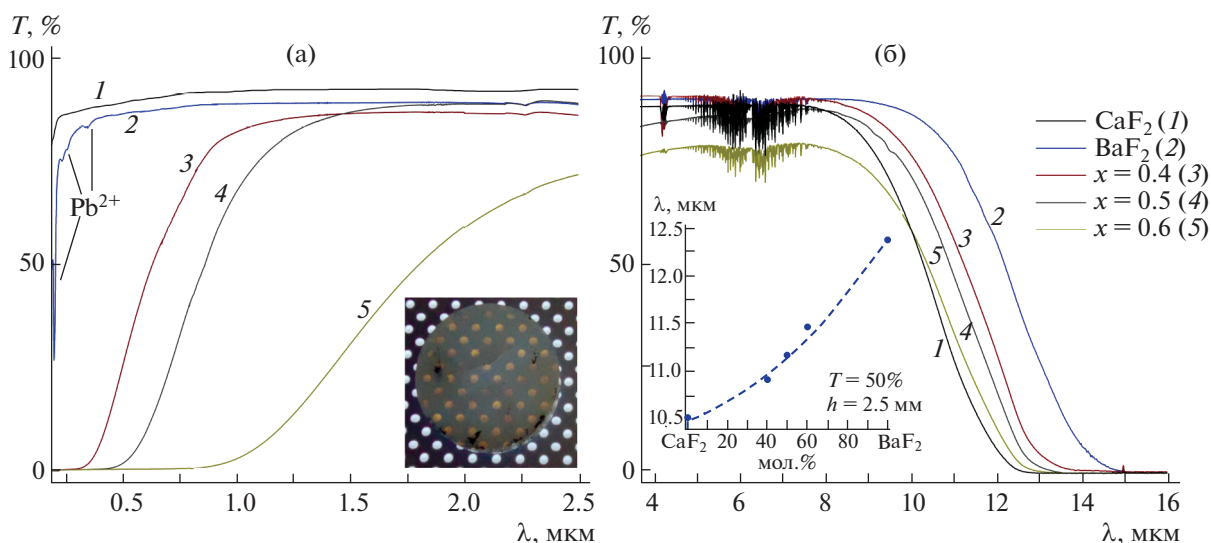
Из сравнения композиционных материалов  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ ) с компонентами  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  (табл. 1) можно видеть, что электропроводность исследуемых композитов значительно выше исходных компонентов и находится на уровне ионной проводимости флюоритовых твердых электролитов  $M_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ;  $R = \text{La-Lu}, \text{Y}$ ) [28–31]. Повышение проводимости композиционных материалов  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  обусловлено образованием ион-проводящих

межфазных границ с высокими электрофизическими характеристиками [22].

Сравнение композитов  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  с метастабильным флюоритовым твердым раствором  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{F}_2$ , полученным методом МС [27], показывает, что ионная проводимость твердого раствора выше композитов примерно на один порядок. Однако механостимулированные составы непрерывного твердого раствора  $\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_x\text{F}_2$  являются термически неустойчивыми и при нагревании распадаются [21].

**Твердость и показатель преломления.** Полученные значения  $H_V$  композитов существенно превышают микротвердость кристаллов  $\text{CaF}_2$  [32] и  $\text{BaF}_2$  (рис. 7). Наблюдаемое упрочнение полученных композиционных материалов связано с их многофазностью и большим количеством межзеренных границ. Микротвердость возрастает с уве-



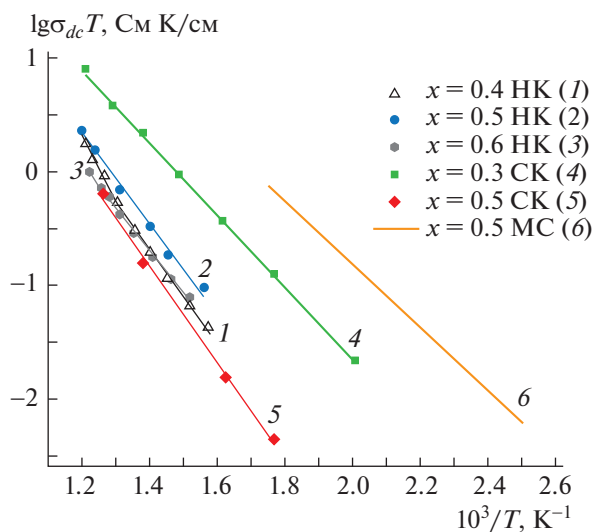


**Рис. 5.** Спектры пропускания кристаллических компонентов и композитов  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  в коротковолновом (а) и длинноволновом (б) диапазонах. На вкладках показаны прозрачность композита состава  $0.4\text{CaF}_2-0.6\text{BaF}_2$  при искусственном освещении и концентрационная зависимость положения границы пропускания (по уровню  $T = 50\%$ ) для изученных образцов.

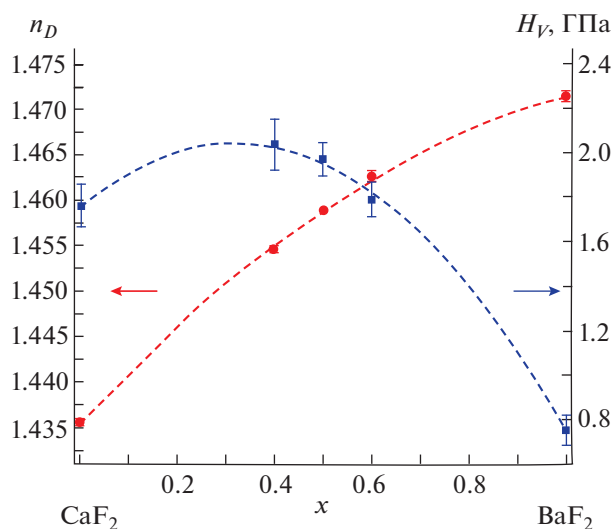
личением содержания  $\text{CaF}_2$  и достигает значения  $H_V = 2.0 \pm 0.1$  ГПа для состава  $x = 0.4$ . Возможно, состав  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  с максимальной твердостью лежит в диапазоне концентраций  $0 \leq x \leq 0.4$ . В [33] была исследована твердость композитов, содержащих от 50 до 100 мас. %  $\text{BaF}_2$  и полу-

ченных сплавлением на воздухе в Ni-тигле. Наблюдается аналогичная тенденция — твердость увеличивается с ростом содержания  $\text{CaF}_2$ , но абсолютные показатели твердости для всех образцов оказались существенно ниже, чем в настоящей работе.

Эффективный показатель преломления гетерогенных композитов  $(1-x)\text{CaF}_2-x\text{BaF}_2$  ожидаемо монотонно увеличивается с увеличением доли более высокопреломляющего фторида бария в составе (рис. 7).



**Рис. 6.** Температурные зависимости ионной проводимости композиционных материалов в системе  $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$ , полученных из расплава направленной (1 —  $0.4\text{CaF}_2-0.6\text{BaF}_2$ , 2 —  $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$ , 3 —  $0.6\text{CaF}_2-0.4\text{BaF}_2$ ) и спонтанной кристаллизацией (4 —  $0.7\text{CaF}_2-0.3\text{BaF}_2$  [22], 5 —  $0.5\text{CaF}_2-0.5\text{BaF}_2$ ), а также метастабильного флюоритового твердого раствора, полученного методом МС (6 —  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{F}_2$  [27]).



**Рис. 7.** Концентрационные зависимости показателя преломления  $n_D$  и микротвердости  $H_V$  образцов в системе  $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2$ .

## ВЫВОДЫ

В системе  $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$  методом вертикальной направленной кристаллизации синтезированы композиционные материалы  $(1-x)\text{CaF}_2\text{-}x\text{BaF}_2$  ( $x = 0.4, 0.5$  и  $0.6$ ) с высокой ионной проводимостью  $\sigma_{dc} = (1-3) \times 10^{-3}$  См/см при 823 К. Изученные гетерогенные композиты являются новым классом твердых ИК-прозрачных материалов. Их исследование представляет несомненный интерес для поиска и создания фторпроводящих твердых электролитов.

Авторы выражают благодарность А.Г. Савельеву, Б.В. Набатову и Н.А. Архаровой за помощь в получении экспериментальных данных.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Karkera G., Anji Reddy M., Fichtner M. // J. Power Sources. 2021. V. 481. P. 228877. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228877>
2. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
3. Fergus J.W. // Sens. Actuators. B. 1997. V. 42. № 2. P. 119. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)00193-7](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)00193-7)
4. Klimm D., Rabe M., Bertram R. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. № 1. P. 152. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.031>
5. Kozak A., Samuel M., Chretien A. // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. № 6. P. 805.
6. Nafziger R.H. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 9. P. 467. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12388.x>
7. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404.
8. O'Horo M.P., White W.B. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 11. P. 588. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1971.tb12216.x>
9. Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А. и др. // Докл. РАН. 2005. Т. 401. № 5. С. 652.
10. Черневская Э.Г., Аняньева Г.В. // ФТТ. 1966. Т. 8. № 1. С. 216.
11. Wrubel G.P., Hubbard B.E., Agladze N.I. et al. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 235503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.235503>
12. Попов П.А., Круговых А.А., Зенцова А.А. и др. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 4. С. 414. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22040133>
13. Sata N., Eberman K., Eberl K., Maier J. // Nature. 2000. V. 408. P. 946. <https://doi.org/10.1038/35050047>
14. Sata N., Jin-Philipp N.Y., Eberl K., Maier J. // Solid State Ionics. 2002. V. 154–155. P. 497. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00488-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00488-5)
15. Jin-Philipp N.Y., Sata N., Maier J. et al. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 5. P. 2375. <https://doi.org/10.1063/1.1635809>
16. Guo X.X., Matei I., Jin-Phillipp N.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 14321. <https://doi.org/10.1063/1.3143623>
17. Merkle R., Maier J. // Z. Phys. Chem. 2022. B. 236. № 6–8. S. 991. <https://doi.org/10.1515/zpch-2021-3173>
18. Ruprecht B., Wilkening M., Steuernagel S., Heitjans P. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 5412. <https://doi.org/10.1039/B811453F>
19. Duvel A., Ruprecht B., Heitjans P., Wilkening M. // J. Phys. Chem. C. 2011. 115. P. 23784. <https://doi.org/10.1021/jp208472f>
20. Duvel A., Heitjans P., Fedorov P.P. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 5842. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00502>
21. Duvel A., Heitjans P., Fedorov P.P. et al. // Solid State Sci. 2018. V. 83. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.011>
22. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 234.
23. Puin W., Rodewald R., Ramblau R. et al. // Solid State Ionics. 2000. V. 131. № 1–2. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00630-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00630-5)
24. Scholz G., Meyer K., Düvel A. et al. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2013. B. 639. № 6. S. 960. <https://doi.org/10.1002/zaac.201300083>
25. Ruprecht B., Wilkening M., Feldhoff A. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. № 17. P. 3071. <https://doi.org/10.1039/B901293A>
26. Иванов-Шуц А.К., Сорокин Н.И., Федоров П.П., Соболев Б.П. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 6. С. 1748.
27. Wilkening M., Duvel A., Preishuber-Pflugl F. et al. // Z. Kristallogr. Cryst. Mater. 2017. V. 232. № 1–3. P. 107. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1963>
28. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н. // ФТТ. 2021. Т. 63. № 10. С. 1485. <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.10.51477.096>
29. Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1997. V. 99. P. 241. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00190-2)
30. Sorokin N.I., Breiter M.W. // Solid State Ionics. 1999. V. 116. P. 157. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00190-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00190-2)
31. Fedorov P.P., Turkina T.M., Sobolev B.P. et al. // Solid State Ionics 1982. V. 6. № 4. P. 331. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(82\)90018-2](https://doi.org/10.1016/0167-2738(82)90018-2)
32. Каримов Д.Н., Комарькова О.Н., Сорокин Н.И. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 3. С. 556.
33. Deadmore D.L., Sliney H.E. // 1987. NASA Technical Memorandum 88979. <https://ntrs.nasa.gov/citations/19870009237>