

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 546.161+541.123.2

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ MgF_2-SrF_2 И ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ФТОРИДОВ МАГНИЯ И СТРОНЦИЯ С ФТОРИДАМИ
ДРУГИХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2023 г. П. П. Федоров^{а, *}, А. А. Пыненков^б, М. А. Усламина^б, С. Н. Ушаков^{а, б}, В. В. Воронов^а,
А. А. Александров^а, Е. В. Чернова^а, К. Н. Нищев^б

^аИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

^бМордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
ул. Большевикская, 68, Саранск, 430005 Россия

*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.06.2023 г.

После доработки 22.08.2023 г.

Принята к публикации 27.08.2023 г.

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализа исследована фазовая диаграмма системы SrF_2-MgF_2 . Обнаружено, что область устойчивости соединения $SrMgF_4$ очень мала и составляет около $20^\circ C$ между 870 и $890^\circ C$. Рассмотрено образование соединений фторида магния и фторида стронция с фторидами других элементов в координатах обобщенный момент катиона M – его электроотрицательность X . Выявлены по две области образования соединений. Фториды магния и стронция являются амфотерными соединениями с точки зрения теории кислот и оснований Льюиса.

Ключевые слова: фторид магния, фторид стронция, фазовая диаграмма, соединение $SrMgF_4$, термография, электроотрицательность, обобщенный момент катионов, амфотерность, кислоты и основания Льюиса

DOI: 10.31857/S0044457X23601372, EDN: BWJCNL

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые диаграммы являются основой разработки технологических процессов, в том числе получения функциональных материалов. Сообщалось о синтезе соединения $SrMgF_4$, изоструктурного $EuMgF_4$ и $SmMgF_4$ [1, 2]. Выращены кристаллы $SrMgF_4$ и расшифрована их кристаллическая структура (пр. гр. $P112_1$) [3, 4]. При $478 K$ в кристалле $SrMgF_4$ зафиксирован фазовый переход второго рода, который сопровождается изменением симметрии [5]. Согласно [1, 2], синтез этого соединения сильно затруднен, поскольку оно устойчиво только в узком температурном интервале около температуры плавления. В работе [2] методом дифференциального термического анализа по кривым охлаждения построена фазовая диаграмма системы SrF_2-MgF_2 . Указана температура перитектического плавления $SrMgF_4 - 880^\circ C$. Термический эффект при $809^\circ C$ интерпретирован как полиморфное превращение этого соединения. Заметим, что рисунок диаграммы в [2] выполнен с ошибками, а именно, сдвинута ось ординат, на что указывает сравнение с приведенной там таблицей.

В работе [6] сообщается о синтезе в системе SrF_2-MgF_2 в твердом состоянии в интервале температур $600-900^\circ C$ помимо $SrMgF_4$ еще двух соединений состава $Mg_3Sr_2F_{10}$ и Mg_2SrF_6 .

Цель настоящей работы – проверка фазовой диаграммы системы SrF_2-MgF_2 и общий анализ взаимодействия фторидов магния и стронция с другими фторидами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных веществ были выбраны монокристалл фторида магния оптического качества, выращенный из расплава во фторирующей атмосфере, и фторид стронция марки “ос. ч.”, переплавленный во фторирующей атмосфере (прозрачные гранулы). Навески измельчали, перемешивали и перетирали со спиртом в яшмовой ступке.

Дифференциальную сканирующую калориметрию проводили на термоанализаторе Netzsch DSC 404 F1 Pegasus. Измерения проводили в платиновых тиглях в проточной атмосфере аргона (20 мл/мин), скорость нагрева составляла 10 град/мин, охлаждения – 30 град/мин. Анализу подвергали тщатель-

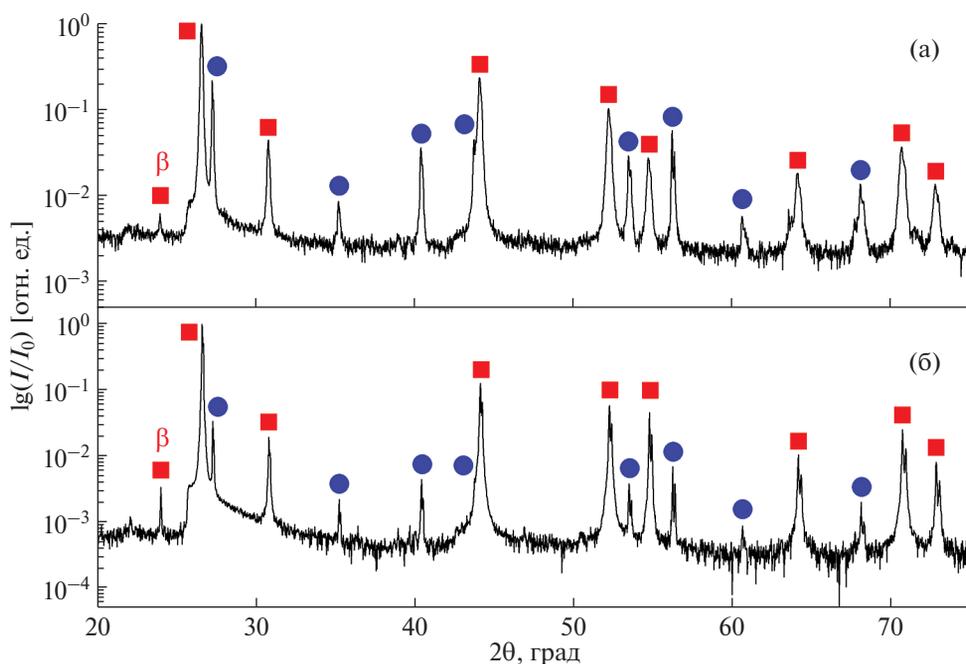


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов в системе $\text{MgF}_2\text{--SrF}_2$: а – сплавление компонентов в соотношении 1 : 1, б – отжиг при 800°C и закалка состава 80 мол. % SrF_2 – 20 мол. % MgF_2 . Квадраты – линии SrF_2 , кружки – линии MgF_2 .

но перетертые смеси компонентов, масса навески ~ 30 мг.

Температуры невариантных превращений фиксировали по началу эффектов на кривых нагревания. Температуры ликвидуса в области первичной кристаллизации фторида стронция определяли по началу эффектов на кривых охлаждения. Температуры ликвидуса в области первичной кристаллизации фторида магния, которая происходит с сильным переохлаждением, определяли по кривым нагревания путем вычитания из температуры максимума эффекта соответствующей поправки [7].

Для исследования фазовых равновесий в твердом состоянии был предпринят отжиг при 800°C на протяжении 14 сут тщательно перетертых смесей компонентов, содержащих 20–75 мол. % MgF_2 . Навески запаковывали в никелевые капилляры, помещенные вместе с тefлоновой стружкой в медную трубку, герметично заваренную аргоно-дуговой сваркой. После отжига контейнер закачивали сбрасыванием в воду [8].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение). Обработку данных проводили с помощью программного обеспечения TOPAS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ как сплавленных компонентов, так и спеченных при 800°C и зака-

ленных образцов указывает только на смесь SrF_2 (структурный тип флюорита, кубическая сингония, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, JCPDS card # 06-0262) и MgF_2 (структурный тип рутила, тетрагональная сингония, пр. гр. $P4_2/mnm$, JCPDS card # 06-0290) (рис. 1).

Однако термограммы указывают на более сложный характер фазовых равновесий в этой системе (рис. 2). Наряду с сильным термическим эффектом невариантного превращения при $\sim 890^\circ\text{C}$ и термическим эффектом ликвидуса наблюдаются слабые эффекты при 870°C .

Кристаллизация фторида стронция из бинарного расплава не переохлаждается, поэтому температуры ликвидуса фиксировали по началу эффектов на кривых охлаждения. Напротив, кристаллизация фторида магния протекает с заметным гистерезисом [8], поэтому кривую ликвидуса MgF_2 фиксировали по кривым нагревания с учетом температурной поправки ($13\text{--}15^\circ\text{C}$), определенной по эффектам невариантных превращений [7].

Тщательное исследование процессов кристаллизации расплавов фторидов показало, что кристаллизация дифторидов, имеющих структуру флюорита, протекает без переохлаждения даже при скоростях охлаждения до 200 град/мин [9].

Построенная фазовая диаграмма системы $\text{SrF}_2\text{--MgF}_2$ представлена на рис. 3. Интервал термодинамической устойчивости соединения SrMgF_4 очень мал: нижняя граница устойчивости, соответствующая твердофазной реакции

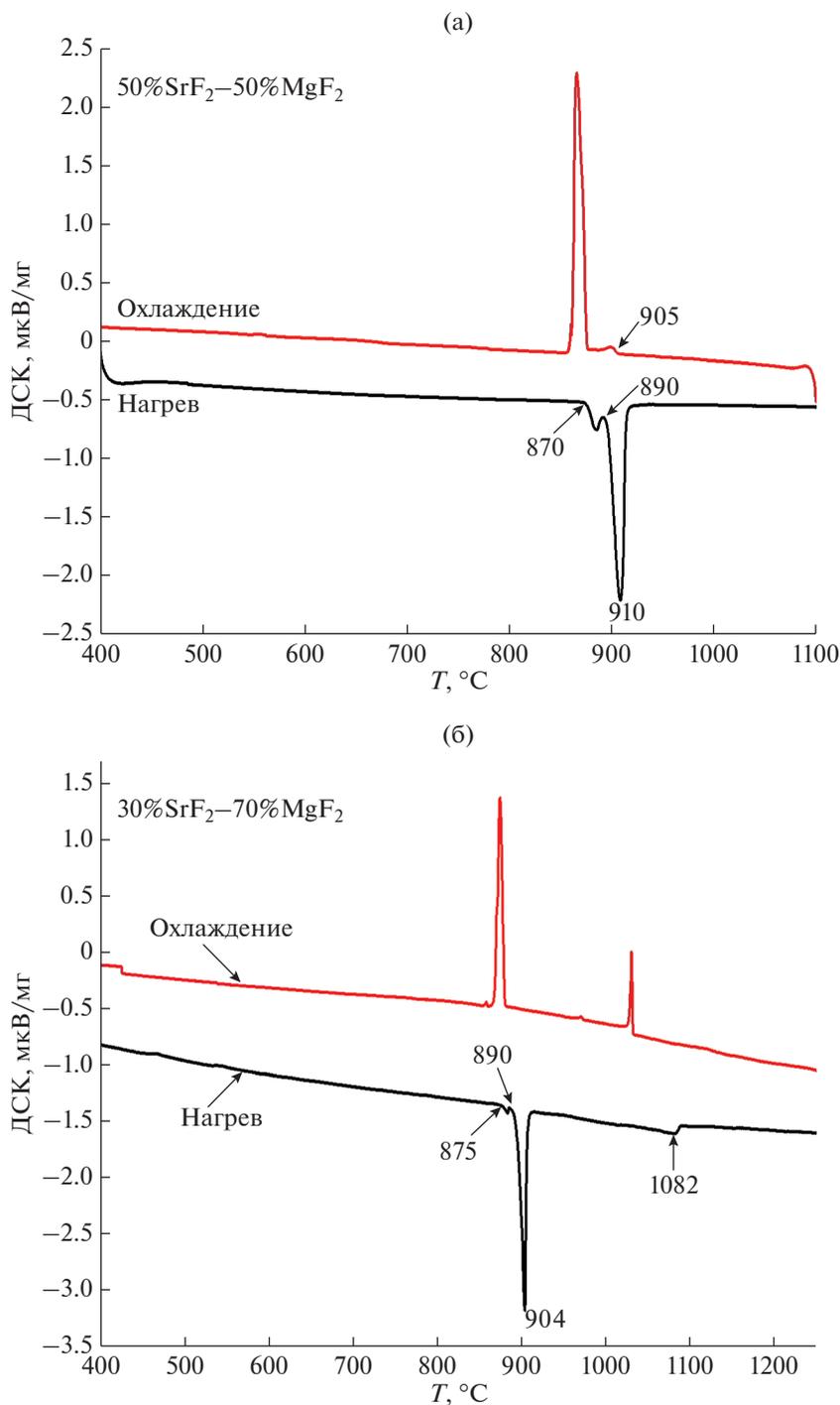


Рис. 2. Термограммы образцов в системе MgF₂–SrF₂: а – состав (мол. %) 50% SrF₂–50% MgF₂, б – состав 30% SrF₂–70% MgF₂.



составляет 870°C, верхняя граница (перитектическое плавление) – 890°C. Температура эвтектики близка к температуре перитектики, состав 51 ± 0.5 мол. % MgF₂.

Полученные нами результаты согласуются с сообщением [1] о синтезе SrMgF₄ при 875°C на протяжении 15 ч и противоречат предложенной в работе [2] схеме фазовых равновесий, в которых нижняя граница устойчивости соединения при-

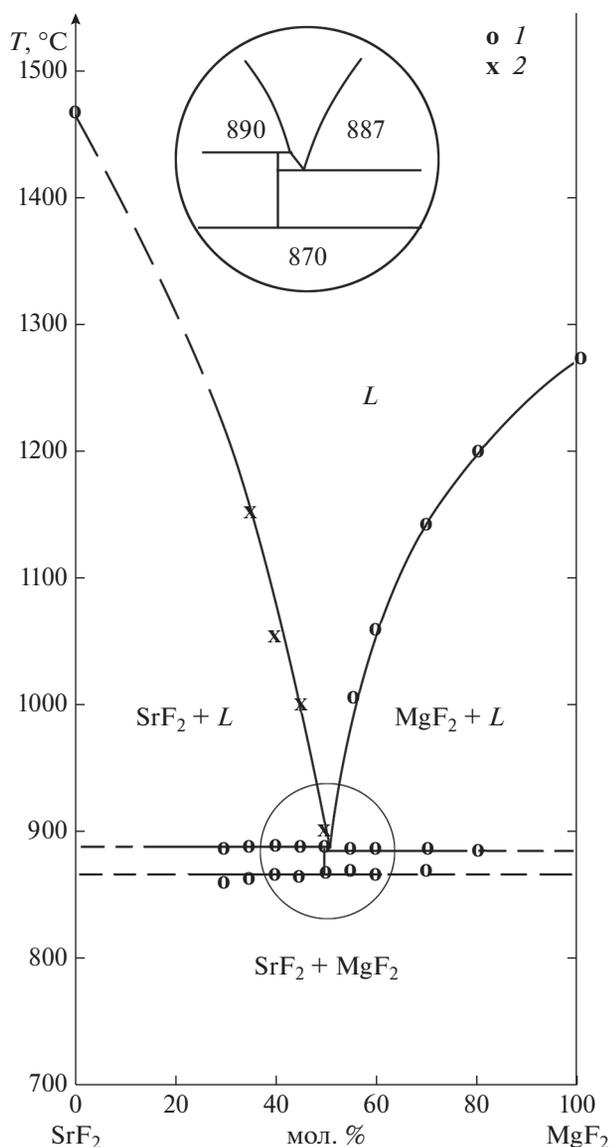


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы MgF_2 – SrF_2 : 1 – температуры получены по кривым нагревания, 2 – начало эффектов по кривым охлаждения.

нята за фазовый переход. Сообщение [6] не подтверждено.

Аналогичная картина фазовых равновесий имеет место в системе SrF_2 – CoF_2 [10]. Соединение SrCoF_4 устойчиво в интервале температур 750–784°C. Фторид кобальта изоструктурен фториду магния, и соединение SrCoF_4 , по-видимому, изоструктурно SrMgF_4 и SrNiF_4 [11].

Согласно литературным данным, выращенные из расплава кристаллы SrMgF_4 легко переохлаждаются и являются технологически устойчивыми. Такое же поведение характерно и для соединений KCaF_3 [12] и LiGdF_4 [13]. На основе SrMgF_4 воз-

можно создание функциональных материалов, например люминофора $(\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{MgF}_4$ [1].

Заметим, что найденная авторами [5] температура фазового перехода второго рода для SrMgF_4 находится ниже области термодинамической устойчивости этого соединения. В статье [4] при указании температуры точки Кюри (1450 К) присутствует очевидная опечатка.

Построенная фазовая диаграмма системы SrF_2 – MgF_2 весьма неблагоприятна для выращивания монокристаллов промежуточного соединения, имеющего очень узкую область термодинамической устойчивости. Тем не менее успешные результаты таких экспериментов неоднократно описаны в литературе [5, 14, 15]. Для выяснения этого противоречия мы оценили термодинамику расплава в данной системе.

Поскольку области твердых растворов на основе компонентов малы (на что указывает совпадение со справочными данными параметров решетки фаз SrF_2 и MgF_2 из смесей, приготовленных как твердофазным отжигом, так и сплавлением компонентов, рис. 1), можно воспользоваться уравнением Шредера [16]:

$$\ln a = \ln \gamma x = \Delta H/R(1/T - 1/T_0), \quad (2)$$

где a – активность компонента, x – его концентрация, γ – коэффициент активности, ΔH – энтальпия плавления компонента, T_0 – температура плавления компонента (К), T – температура ликвидуса для сплава соответствующей концентрации (К), R – универсальная газовая постоянная.

Нами проведен расчет коэффициентов активности компонентов с использованием экспериментально полученных температур ликвидуса и принятых для фторида стронция и фторида магния значений $\Delta H = 29.7 \pm 0.7$ кДж/моль [17], $T_0 = 1735 \pm 10$ К [9] и $\Delta H = 58.2 \pm 1$ кДж/моль [18], $T_0 = 1533 \pm 5$ К [8], соответственно. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Видно, что в системе имеются сильные отклонения от идеальности в средней области составов (30–70 мол. % MgF_2).

Это можно объяснить формированием в расплаве смеси фторидов магния и стронция ассоциатов, строение которых соответствует решетке SrMgF_4 , что и облегчает выращивание этих кристаллов.

ДИАГРАММЫ ОБОБЩЕННЫЙ МОМЕНТ КАТИОНА–ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЬ

Поскольку, согласно построенной фазовой диаграмме, соединение SrMgF_4 находится на самой границе термодинамической устойчивости, целесообразным представляется проанализировать образование соединений в группах систем из бинарных фторидов MgF_2 – MF_n и SrF_2 – MF_n .

В работе [19] предложена диаграмма обобщенный момент $M = Z/r$ (отношение заряда катиона Z к ионному радиусу r) – электроотрицательность X , на которой выделены области образования соединений в бинарных системах с одним постоянным анионом типа $AlCl_3-MCl_n$. Методика опробована для ряда хлоридов [19–21] и фторидов свинца [22], индия [23], галлия [24], кадмия [25], иттрия и лантана [26]. Методика позволяет систематизировать имеющиеся данные и прогнозировать фазообразование в еще не изученных системах. Эта же диаграмма использована для оценки стеклообразования во фторидных системах [27].

Такая диаграмма была построена и для группы систем с участием фторида магния [28], однако она требует уточнения с учетом новых экспериментальных результатов.

Диаграмма $M-X$ для групп систем MgF_2-MF_n (рис. 5) и SrF_2-MF_n (рис. 6) строилась так же, как в работах [25, 26]. Использованы ионные радиусы по системе Шеннона для $KЧ = 8$ [29], величины электроотрицательности взяты по системе Бачанова [30] с дополнениями.

Данные об образовании соединений и фазовых диаграммах взяты из обзоров, справочников [31–38] и текущей литературы. Нами и с нашим участием изучены фазовые диаграммы систем фторида магния с фторидами лития [39], кальция [28], кадмия [25, 40], свинца [22, 41], никеля [42], марганца [43], редкоземельных элементов ($PЗЭ$, $R = La-Lu, Y$) [13], а также фазовые диаграммы систем фторида стронция с фторидами натрия [44], свинца [22, 45], никеля [42], марганца [43, 46], $PЗЭ$ ($La-Lu, Y$) [47, 48]. Выращивание монокристаллов подтверждает образование непрерывных твердых растворов в системах SrF_2-CaF_2 и BaF_2-SrF_2 [9, 49].

В системах с участием фторида магния MgF_2-MF_n на диаграмме $M-X$ выделяются две области образования соединений. В системах MgF_2-MF с фторидами одновалентных металлов образуются соединения $NaMgF_3$ (минерал нейборит, JCPDS card # 81-0952), перовскиты $MMgF_3$, где $M = K, Rb, Cs, Ag$ [31, 36, 50], Tl [51], соединения M_2MgF_4 типа K_2NiF_4 , где $M = K, Rb, Cs$ [35, 36, 52], $Cs_4Mg_3F_{10}$ [31, 36]. В системе MgF_2-LiF образуется протяженный твердый раствор на основе фторида лития, при охлаждении которого формируется метастабильная фаза $6LiF \cdot MgF_2$ [39].

В системах MgF_2-MF_2 образуются соединения $MgEuF_4$ и $MgSmF_4$, изоструктурные $MgSrF_4$ [1]. В твердом состоянии зафиксировано образование соединения Pb_2MgF_6 [22, 41]. В системе BaF_2-MgF_2 рентгенографически зафиксировано образование серии соединений: Ba_2MgF_6 , $BaMgF_4$, $Ba_6Mg_7F_{26}$, $Ba_2Mg_3F_{10}$ и $Ba_6Mg_{11}F_{34}$ [53], которые, однако, не находят отражения на имеющихся вариантах фа-

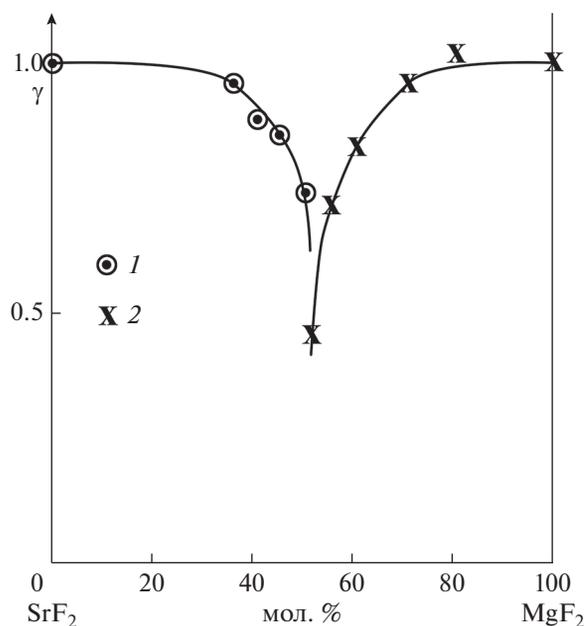


Рис. 4. Рассчитанные коэффициенты активности компонентов в расплаве системы MgF_2-SrF_2 : 1 – коэффициент активности SrF_2 , 2 – коэффициент активности MgF_2 .

зовой диаграммы, за исключением соединения $BaMgF_4$ [54]. Эвтектики фиксируются в системах MgF_2-BeF_2 [31], MgF_2-CaF_2 [28] и MgF_2-CdF_2 [25, 40]. Попытки получить соединение с SnF_2 потерпели неудачу [55]. Фторид магния образует непрерывные твердые растворы с изоструктурными дифторидами кобальта [10], никеля [42], марганца [43] и железа [56]. Об этом же свидетельствует и синтез “соединений” MgM_2F_6 , MMg_2F_6 , где $M = Fe, Mn$, со структурой рутила без признаков упорядочения [57]. Такой же смысл имеет сообщение о “соединении” $MgVF_4$ тетрагональной сингонии (JCPDS card # 34-0224).

В системах MgF_2-MF_3 с трифторидами редкоземельных элементов ($R = La-Lu, Y$) зафиксировано наличие эвтектических равновесий без образования промежуточных фаз [7]. Такая же картина наблюдалась и в системе MgF_2-ScF_3 [58], несмотря на выраженный пирогирилиз образцов. Никакого взаимодействия не обнаружено при термообработке смесей MgF_2-VF_3 [59] и MgF_2-BiF_3 [28]. Синтезированы соединения $Mg(BF_4)_2$ [60, 99] и $Mg(AuF_4)_2$ (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$ [61]). Система MgF_2-AlF_3 , по данным [62], эвтектического типа. Существование в этой системе серии дискретных упорядоченных фаз со структурами, производными от рутила ($Mg_{99}AlF_{201}$, $Mg_{97}Al_3F_{207}$), упомянутых в [63], нуждается в подтверждении. Соединение $MgAlF_5$ синтезировано

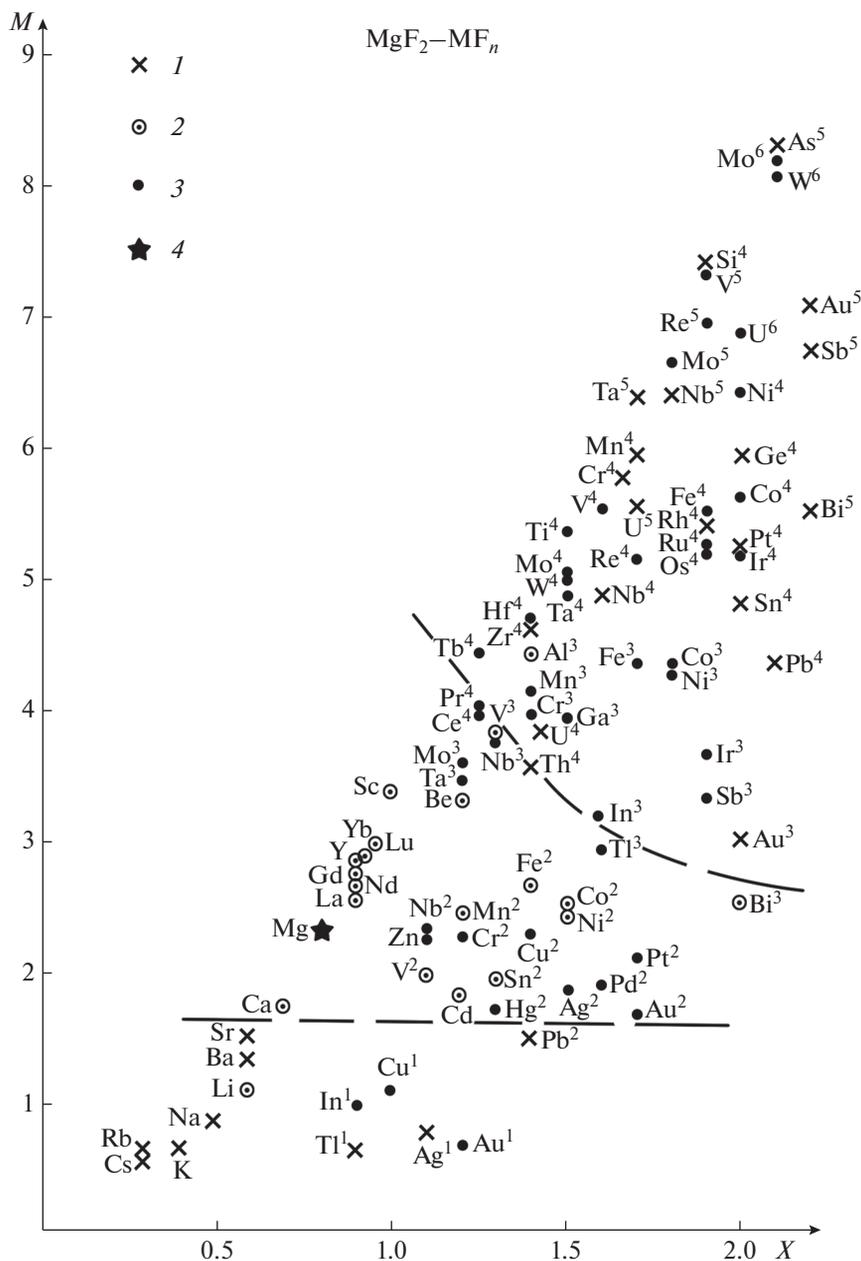


Рис. 5. Диаграмма обобщенный момент M – электроотрицательность X для группы систем MgF_2-MF_n : 1 – соединение образуется, 2 – соединение не образуется, 3 – система не изучена, 4 – базовый катион.

путем обезвоживания кристаллогидрата [64] и, по-видимому, является метастабильным.

В системах MgF_2-MF_4 синтезировано большое количество соединений $MgRF_6$, где $R = Ti, Ge, Mn, Cr, Rh, Pd, Pt, Sn, Zr, Pb$ [35, 65, 66], Nb [67]. При исследовании диаграммы плавкости с ThF_4 отмечено образование соединения $MgTh_2F_{10}$ [31].

В системах MgF_2-MF_5 синтезированы соединения $Mg(RF_6)_2$, где $R = Au, As, Sb, Bi, U$ [38, 68–71], и $MgRF_7$, где $R = U, Nb, Ta$ [70, 72, 73].

Так, фторид магния является амфотерным соединением с точки зрения теории кислот и оснований Льюиса. Можно выделить фтормагнеаты щелочных металлов, бария, свинца, с одной стороны, и фторцирконат магния, фтораурат(III) магния, фтораурат(V) магния и т.д. – с другой.

Фазовая диаграмма системы MgF_2-BaF_2 не изучена должным образом. Перспективно исследование взаимодействия фторида магния с фторидами ряда трехвалентных металлов, в частности SbF_3 .

тройной системы $\text{CaF}_2\text{--SrF}_2\text{--MnF}_2$ [46], эта фаза представляет собой не соединение, а бертоллид, кусочек твердого раствора флюоритовой структуры [85].

В системах $\text{SrF}_2\text{--MF}_3$ с трифторидами редкоземельных элементов образуются широкие области твердых растворов на основе фторида стронция, а также фторидов РЗЭ тисонитовой структуры ($R = \text{La--Gd}$) [47, 48, 86, 87]. Высокотемпературные промежуточные фазы переменного состава со структурой тисонита бертоллидного типа образуются также в системах с $R = \text{Tb--Lu, Y}$, однако они распадаются по эвтектидной схеме без признаков упорядочения [85]. Упорядоченные флюоритоподобные фазы, которые можно рассматривать как химические соединения, образуются в системах с катионами меньшего ионного радиуса ($R = \text{Gd--Lu, Y}$) [47, 86, 87]. Соединения Sr_2RF_7 образуются с трифторидами Sc [88], In [31, 89], Tl [90], Rh [31], Al [91, 92]. В системе $\text{SrF}_2\text{--TiF}_3$ образуются также фазы $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{F}_{12}$ и SrTi_2F_8 [90], а в системе $\text{SrF}_2\text{--AlF}_3$ – диморфное соединение SrAlF_5 [91, 92]. Описано соединение SrGaF_5 [92]. В ряде систем с трифторидами переходных металлов ($R = \text{Co}$ [93], Ti [94], V [95], Fe [96], Cr [82]) образуются соединения близких составов и структуры: SrRF_5 , $\text{Sr}_3\text{R}_3\text{F}_{19}$, $\text{Sr}_3\text{R}_2\text{F}_{12}$ [35–37, 92]. Описаны также соединения $\text{Sr}(\text{BF}_4)_2$ [60, 99], SrSbF_5 [100], SrNiF_5 [101], SrAuF_5 [102].

В системах $\text{SrF}_2\text{--MF}_4$ синтезировано большое количество соединений SrRF_6 , где $R = \text{Si, Ge, Mn, Cr, Rh, Pd, Pt, Sn, Hf, Zr, Pb, Ce, Np, Pu, U, Th}$ [65, 66, 103], Ti [104], Tb, Pr [103, 105], Ni [102]. Несмотря на то что SrRF_6 ($R = \text{Ce, Th, U, Np, Pu}$) являются разупорядоченными фазами, кристаллизующимися в структуре LaF_3 (тисонита) [106, 107], нет сомнений, что при понижении температуры произойдет упорядочение с дифференциацией катионов по кристаллографическим позициям. Исследование диаграммы плавкости расширяет список соединений. В системе $\text{SrF}_2\text{--ZrF}_4$ дополнительно образуются соединения $\text{Sr}_3\text{ZrF}_{10}$, Sr_2ZrF_8 , $\text{Sr}_3\text{Zr}_3\text{F}_{22}$ [103, 108, 109]. Описано соединение Sr_2TbF_8 [103]. Нет сообщений о синтезе SrNbF_6 , хотя ряд MNbF_6 изучен достаточно полно ($M = \text{Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd}$) [110].

В системах $\text{SrF}_2\text{--MF}_5$ синтезированы соединения $\text{Sr}(\text{RF}_6)_2$, где $R = \text{Au, As, Sb, Bi}$ [38, 70, 69, 111], и SrRF_7 , где $R = \text{As, Au, Ta}$ [38, 87, 112].

Фторстронциат цезия CsSrF_3 – единственное соединение, при образовании которого фторид стронция выступает в качестве кислоты Льюиса. Во всех остальных многочисленных соединениях, образующихся в системах $\text{SrF}_2\text{--MF}_n$, фторид стронция играет роль основания. Можно сделать вывод, что в многокомпонентных фторидных

стеклах стронций строго играет роль модификатора [113, 114].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер фазовых равновесий в системе $\text{MgF}_2\text{--SrF}_2$ мало подходит для выращивания кристаллов SrMgF_4 . Получение их – результат высокого искусства экспериментаторов. Технологическая устойчивость SrMgF_4 резко превышает термодинамическую устойчивость.

Диаграммы обобщенный момент–электроотрицательность катиона позволяют успешно анализировать образование соединений в группах бинарных систем типа $\text{MgF}_2\text{--MF}_n$ и $\text{SrF}_2\text{--MF}_n$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках стратегического проекта “Материалы нового поколения и энергосбережение”, реализуемого в ФГБОУ ВО “МГУ им. Н.П. Огарева” в соответствии с программой “Приоритет 2030” и в соответствии с планом научных работ ИОФ РАН (тема “Квант”). Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ЦКП “Материаловедение” ФГБОУ ВО “МГУ им. Н.П. Огарева”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banks E., Nakajima S., Shone M. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. P. 2234.
2. Bingyi Q., Banks E. // Mater. Res. Bull. 1982. V. 17. P. 1185.
3. Ishizawa N., Suda K., Etschmann B.E. et al. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2001. V. 57. P. 784.
4. Abrahams S.C. // Acta Crystallogr., Sect. B. 2002. V. 58. P. 34.
5. Мельникова С.В., Исаенко Л.И., Голошумова А.А., Лобанов С.И. // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 4. С. 727.
6. Пивоварова А.П., Салтыкова В.А., Мельникова О.В., Семин Е.Г. // Тез. докл. VII Всесоюз. симпозиума по химии неорганических фторидов. Душанбе. 9–11 октября 1984 г. М.: Наука, 1984. 266 с.
7. Федоров П.П., Медведева Л.В. // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2674.
8. Olkhovaya L.A., Fedorov P.P., Ikrami D.D., Sobolev B.P. // J. Therm. Anal. 1979. V. 15. P. 355. <https://doi.org/10.1007/BF01903660>
9. Стасюк В.А. Изучение седловинных точек на поверхностях ликвидуса и солидуса в тройных системах с трифторидами редкоземельных элементов. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1998. 147 с.

10. Икрами Д.Д., Лугинина А.А., Ольховая Л.А., Ручкин Е.Д. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 6. С. 1453.
11. Schnering H.G., Bleckmann P. // Naturwissenschaften. 1968. V. 55. № 7. P. 342.
12. Федоров П.П., Лугинина А.А., Табачкова Н.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8. С. 1116. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22080104>
13. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Korableva S.L., Chernova E.V. // Cryst. Res. Techn. 2023. V. 58. № 5. P. 2200251. <https://doi.org/10.1002/crat.202200251>
14. Goloshutova A.A., Isaenko L.I., Naumov D.Yu. et al. // J. Nanoelectronics and Optoelectronics. 2014. V. 9. P. 1.
15. Ogorodnikov I.N., Pustovarov V.A., Isaenko L.I., Lobanov S.I. // Opt. Mater. 2021. V. 118. P. 111234. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111234>
16. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 510 с.
17. Ефремова Р.И., Матизен Э.В. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1970. № 2. Вып. 1. С. 3.
18. Naylor B.F. // J. Am. Chem. Soc. 1945. V. 67. P. 150.
19. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. № 1. С. 205.
20. Федоров П.И., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 1. С. 215.
21. Федоров П.П., Федоров П.И. // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 4. С. 1088.
22. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 4. С. 404. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n04ABEH000811>
23. Davidovich R.V., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2016. V. 36. № 3. P. 105. <https://doi.org/10.1515/revic-2015-0019>
24. Davidovich R.V., Fedorov P.P., Popov A.I. // Rev. Inorg. Chem. 2017. V. 37. № 3–4. P. 147. <https://doi.org/10.1515/revic-2017-0010>
25. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1371. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21100044>
26. Fedorov P.P., Chernova E.V. // J. Fluorine Chem. 2022. V. 263. P. 110031. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2022.110031>
27. Федоров П.П. // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1415.
28. Федоров П.П., Ольховая Л.А. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 21. № 1. С. 218.
29. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. V. 32. P. 751.
30. Бацанов С.С. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 205.
31. Thoma R.E. // Advances in Molten salt Chemistry / Eds. Braunstein J. et al. N.-Y.: Plenum Press, 1975. V. 3. P. 275.
32. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. М.: Металлургия, 1977.
33. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах М.: Металлургия, 1979.
34. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник / Под ред. Посыпайко В.И. М.: Металлургия, 1977. Т. 1, 2.
35. Babel D., Tressaud A. // Inorganic Solid Fluorides. Chemistry and Physics / Ed. Hagenmuller P. Orlando: Academic Press, 1985. P. 77.
36. Massa W., Babel D. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 275.
37. Leblanc M., Maisonneuve V., Tressaud A. // Chem. Rev. 2015. V. 115. P. 1191.
38. Mazej Z. // J. Fluorine Chem. 2023. V. 265. P. 110073.
39. Федоров П.П., Жмурова З.И., Бондарева О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1010.
40. Федоров П.П., Саттарова М.А., Спиридонов Ф.М., Соболев Б.П. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 1. С. 163.
41. Федоров П.П., Бучинская И.И., Бондарева О.С. и др. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 8. С. 1380.
42. Икрами Д.Д., Петров С.В., Федоров П.П. и др. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 4. С. 1062.
43. Икрами Д.Д., Федоров П.П., Лугинина А.А., Ольховая Л.А. // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 5. С. 1261.
44. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Maslov V.A. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2017. V. 8. № 6. P. 830. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-830-834>
45. Бучинская И.И., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1998. Т. 43. № 7. С. 1202.
46. Ольховая Л.А., Карпенко Г.А., Икрами Д.Д., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 11. С. 2919.
47. Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P. // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(79\)90057-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(79)90057-4)
48. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Voronov V.V. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 2021. V. 104. № 6. P. 2836. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
49. Федоров П.П., Бучинская И.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.1070/RC2012v081n01ABEH004207>
50. Кувакин М.А., Новикова З.М. // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. С. 1356.
51. Roy R. // J. Am. Ceram. Soc. 1954. V. 37. № 12. P. 581.
52. Schrama A.H.M. // Physica. 1973. V. 68. P. 279.
53. Kerbe W., Weil M., Kubel F., Hagemann H. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 343.
54. Recker K., Wallrafen F., Haussühl S. // J. Cryst. Growth. 1974. V. 26. P. 97.
55. Donaldson J.D., Senior B.J. // J. Chem. Soc. 1967. V. A11. P. 1821.
56. Икрами Д.Д., Кузнецова Н.И., Балашова О.И. // Тез. докл. IX Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Череповец, 1990. С. 149.
57. Portier J., Tressaud A., Menil F. et al. // J. Solid State Chem. 1969. V. 1. P. 100.
58. Комиссарова Л.Н., Покровский Б.И. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 599.
59. Cretenet J.-C. // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. P. 399.

60. *Островская Т.В., Аминова С.А.* // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. С. 657.
61. *Müller B.G.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1987. V. 555. P. 57.
62. *Костюков А.А., Карпов А.Б.* // Тр. Ленинградского политехн. ин-та. 1957. № 188. С. 588.
63. *Введенский В.Д., Страшко Н.Б., Тетерин Г.А., Семин Е.Г.* // Тез. докл. VII Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Душанбе, 1984. С. 81.
64. *Weil M., Werner F.* // Monatsh. Chem. 2001. P. 769.
65. *Bandemehr J., Baumann D., Seibald M. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. P. 3861.
<https://doi.org/10.1002/ejic.202100576>
66. *Reinen D., Steffens F.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V. 441. P. 63.
67. *Chassaing J., Bizot D., Montail C.* // Rev. Chim. Miner. 1983. V. 20. P. 753.
68. *Mazej Z.* // J. Fluorine Chem. 2004. V. 125. P. 1723.
69. *Попов А.И., Вальковский М.Д., Суховерхов В.Ф.* // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 11. С. 2831.
70. *Samouel M., Salle P., Dixuier J., Plurieu P.* // C.R. Acad. Sci. 1972. V. C274. P. 955.
71. *Gantar D., Leban I., Frlec B., Holloway J.H.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1987. P. 2379.
72. *Montail C., Chassaing J.* // Rev. Chim. Miner. 1979. V. 16. P. 104.
73. *Раков Е.Г., Федоров Г.Г., Судариков Б.Н.* // Тез. докл. III Всесоюз. симп. по химии неорганических фторидов. Одесса, 1972. С. 98.
74. *Матейко З.А., Бухалова Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 1. С. 165.
75. *Бережная В.Т., Бухалова Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. С. 2179.
76. *Бережная В.Т., Бухалова Г.А.* // Журн. неорган. химии. 1960. Т. 5. № 9. С. 2061.
77. *Безносиков Б.В.* // Кристаллография. 1978. Т. 23. № 1. С. 113.
78. *Nafziger R.H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 9. P. 467.
79. *Каримов Д.Н., Бучинская И.И., Сорокин Н.И.* // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. С. 534.
80. *Müller B., Hoppe R.* // Mater. Res. Bull. 1972. V. 7. P. 1297.
81. *Dumora D., Ravez J., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1970. V. 4. P. 1301.
82. *Dumora D., Ravez J., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. V. 6. P. 2010.
83. *Denes G., Pannetier J., Lucas J.* // C.R. Acad. Sci. 1975. V. C280. № 12. P. 831.
84. *Ravez J., De Pape R., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. № 11. P. 4375.
85. *Федоров П.П.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 7. С. 1033.
<https://doi.org/10.1134/S003602361207011X>
86. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. P. 17.
87. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. P. 1. The High-temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, 2000.
88. *Ravez J., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1971. № 10. P. 3452.
89. *Grannec J., Ravez J.* // C.R. Acad. Sci. 1970. V. C270. P. 2059.
90. *Ravez J., Grannec J., Portier J.* // Rev. Chim. Miner. 1971. V. 8. P. 131.
91. *Ravez J., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. № 7. P. 2545.
92. *Von der Mühl R., Ravez J.* // Rev. Chim. Miner. 1974. V. 11. P. 652.
93. *Ravez J., Grannec J., von der Mühl R.* // C.R. Acad. Sci. 1971. V. C272. № 11. P. 1042.
94. *Ravez J., Vassiliadis M., Hagenmuller P.* // C.R. Acad. Sci. 1969. V. C262. P. 1876.
95. *Cretenet J.-C.* // C.R. Acad. Sci. 1969. V. C268. P. 945.
96. *Ravez J., Viollet J., De Pape R., Hagenmuller P.* // Bull. Soc. Chim. Fr. 1967. № 4. P. 1325.
97. *Бреусов О.Н., Трапп Г., Новоселова А.В., Симанов Ю.П.* // Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. № 3. С. 671.
98. *Fouassier C., Latourrette B., Portier J., Hagenmuller P.* // Mater. Res. Bull. 1976. V. 11. № 8. P. 933.
99. *De Pape R., Ravez J.* // C.R. Acad. Sci. 1962. V. 254. P. 4171.
100. *Gravereau P., Mirambet C., Fournes L. et al.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 1990. V. 46. № 12. P. 2294.
101. *Fleischer T., Hoppe R.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 1982. V. 490. P. 121.
102. *Hoppe R.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981. V. 20. P. 63.
103. *Largeau E., El-Ghozi M.* // J. Fluorine Chem. 1998. V. 89. P. 223.
104. *Ravez J., Vassiliadis M., Mühl R., Hagenmuller P.* // Rev. Chim. Miner. 1970. V. 7. P. 967.
105. *Feldner K., Hoppe R.* // Rev. Chim. Miner. 1983. V. 20. № 3. P. 351.
106. *Zachariasen W.H.* // Acta Crystallogr. 1949. V. 2. P. 388.
107. *Keller C., Salzer M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1967. V. 29. P. 2925.
108. *Ратникова И.Д., Корнев Ю.М., Новоселова А.В.* // Журн. неорган. химии. 1980. V. 25. P. 816.
109. *Laval J.P.* // J. Solid State Chem. 2022. V. 309. P. 122962.
110. *Chassaing J., Montail C., Bizot D.* // J. Solid State Chem. 1982. V. 43. № 3. P. 327.
111. *Frlec B., Gantar D., Holloway J.H.* // J. Fluorine Chem. 1982. V. 19. P. 485.
112. *Bunic T., Tramsek M., Goreshnik E. et al.* // Solid State Sci. 2007. V. 9. P. 88.
113. *Федоров П.П.* // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 6. С. 1141.
114. *Федоров П.П.* // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 12. С. 1415.