

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.161,541.133.1

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ $R_{1-x}Sc_xF_3$ ($R = La, Pr$)
СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА: СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

© 2023 г. И. И. Бучинская^a, *, Н. И. Сорокин^a

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

*e-mail: buchinskayai@gmail.com

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 12.03.2023 г.

Методом “мягкой химии” синтезированы однофазные нанокристаллические растворы $R_{0.9}Sc_{0.1}F_3$ ($R = La, Pr$) в форме прозрачных ксерогелей тисонитовой структуры (пр. гр. $P\bar{3}c1$). Ионная проводимость приготовленных из них керамических образцов составила 4.5×10^{-4} и 2.1×10^{-3} См/см при 773 К для $R = La$ и Pr соответственно. Энергия активации ионного переноса в керамических образцах на высокотемпературном участке электропроводности составила 0.43 ($R = Pr$) и 0.48 эВ ($R = La$), на низкотемпературном участке – 0.56 эВ ($R = Pr$). Установлено, что изовалентные замещения катионов La^{3+} (Pr^{3+}) на Sc^{3+} в тисонитовых твердых растворах $R_{0.9}Sc_{0.1}F_3$ приводят к снижению проводимости керамических электролитов в 3–4 раза.

Ключевые слова: фторид лантана, фторид празеодима, фторид скандия, ксерогель, нанокристаллы, порошковый рентгенофазовый анализ, ионная проводимость, импедансная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0044457X23600044, EDN: RIFKBL

ВВЕДЕНИЕ

Трифториды RF_3 редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой подгруппы ($R = La-Nd$) со структурой тисонита и твердые растворы на их основе имеют хорошие показатели электропроводности и термической стабильности [1–3]. Максимальная ионная проводимость (2×10^{-3} – 5×10^{-3} См/см при 500 К) среди всех тисонитов RF_3 отмечена для ScF_3 и PrF_3 [4–7]. На величины проводимости и энергии активации ионного транспорта положительное влияние оказывает гетеровалентное легирование кристаллов RF_3 примесями одно- (M^+) и двухвалентных (M^{2+}) катионов. Данных по электропроводности изовалентно легированных тисонитов немного. В работах [6, 7] изучена ионная проводимость твердых растворов $R_{1-x}La_xF_3$ ($R = Pr, Nd$; $0 < x \leq 1$) и обнаружена слабая нелинейная зависимость проводимости от состава. В [8, 9] исследована фтор-ионная диффузия в твердых растворах $La_{1-x}Sc_xF_3$ ($0 < x \leq 0.1$) в форме двумерных наносвитков. Эти 2D-нанокристаллические материалы получены путем синтеза на границе раздела водного раствора $LaCl_3$ и $ScCl_3$ с газообразным HF (gas–solution interface technique, GSIT). Они представляют собой микротрубки диаметром ~ 100 мкм и длиной

до 1.5 мм. Стенки микротрубок состоят из отдельных нанокристаллических слоев толщиной ~ 10 нм, а общая толщина стенок микротрубок достигает 1.5 мкм. Показано, что диффузия фтора в таких свитках состава $La_{0.93}Sc_{0.07}F_3$ почти на 4 порядка выше, чем у объемного кристалла LaF_3 , и на 1–2 порядка выше, чем у $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$, полученного тем же методом.

Авторы [8, 9] сделали вывод, что локальная деформация кристаллической решетки около катионов Sc^{3+} малого радиуса в значительной степени увеличивает структурную разупорядоченность анионной подрешетки твердого раствора и тем самым уменьшает высоту потенциального барьера для перескоков мобильных ионов фтора. Они назвали изовалентное легирование перспективным подходом в ионике твердого тела для создания нового поколения супер-ионных проводников с заданным типом носителей заряда. Такой подход является справедливым в случае твердого раствора $Pb_{1-x}Cd_xF_2$ [10, 11] со структурой флюорита (максимум проводимости приходится на состав с $x = 0.33$). Величина проводимости кристалла $Pb_{0.67}Cd_{0.33}F_2$ превышает характеристику флюоритовой матрицы PbF_2 в 5×10^2 раз при 323 К [12].

Данные по электропроводности объемных материалов (кристаллов или керамик) $R_{1-x}Sc_xF_3$ в

литературе отсутствуют. Высокие температуры плавления трифторидов РЗЭ LaF_3 ($1500 \pm 8^\circ\text{C}$ [13]), PrF_3 ($1401 \pm 8^\circ\text{C}$ [13]) и ScF_3 ($1552 \pm 3^\circ\text{C}$ [14]) затрудняют получение кристаллических растворов на их основе из расплавов.

Осаждение при комнатной температуре из водных растворов солей в результате обменной реакции является простым методом синтеза ряда неорганических фторидов. Это обусловлено тем, что такие соли, как, например, хлориды или нитраты, имеют высокую растворимость в воде, в то время как большинство фторидов практически нерастворимы. Осаждением из растворов соответствующих солей различными фторирующими агентами было получено большое число неорганических фторидов [15]. При использовании HF в качестве осаждающего агента отмечено образование прозрачных однофазных ксерогелей $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}; n = 2.5-3.2$) [16] и $\text{Sr}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{F}_{2.4}$, $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17} : \text{Bi}$, $\text{Ba}_4\text{Y}_3\text{F}_{17} : \text{Yb}$ [17] со структурой флюорита и производной от нее, а также CeF_3 , PrF_3 и NdF_3 со структурой тисонита [17].

Совместное осаждение фторидов методами “мягкой химии” позволяет достигнуть высокой степени гомогенности материала при низких энергозатратах по сравнению с высокотемпературным спеканием. Поэтому данный способ особенно интересен для синтеза порошкообразной основы для получения керамических образцов.

Цель настоящей работы – синтез нанопорошков тисонитовых твердых растворов $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) для последующего прессования из них керамических образцов и изучения их проводящих свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза порошков использовали следующие промышленные реактивы: LaCl_3 99.99% (Lanhit), ScCl_3 марки “ч.”, PrCl_3 “х. ч.”, 46%-ный раствор HF марки “ос. ч. 27-5”, бидистиллированную воду и посуду из тетрафторэтилена.

Готовили 0.5 М раствор хлоридов RCl_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) и ScCl_3 в соотношении 9 : 1, сливали с 10-кратным избытком HF, интенсивно перемешивали несколько минут, выдерживали около получаса, затем декантировали и четырехкратно промывали бидистиллированной водой, после чего центрифугировали. Водная среда приводит к сильной гидратации синтезируемых частиц, поэтому требуется дальнейшая сушка и аккуратная (во избежание пирогидролиза) термическая обработка полученных осадков [15]. Некоторые авторы рекомендуют сушить фториды при 50°C , а затем прокалывать при 650°C [18]. Заметный пирогидролиз на воздухе для большинства трифторидов

РЗЭ RF_3 начинается при температурах $>500^\circ\text{C}$ [19]. Поэтому был выбран следующий режим термообработки: сушка при комнатной температуре до одной недели (160 ч), затем постепенный (в течение 1 ч) нагрев до 500°C и прокалывание в течение 2 ч.

Исходные реактивы и полученные образцы контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку рентгенограмм проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (40 кВ, 15 мА, $\text{NiK}\beta$ -фильтр) в диапазоне углов 2θ от 5° до 110° с шагом сканирования 0.02° и скоростью 2 град/мин. Идентификацию фаз выполняли в программе PXDRL (Rigaku, Япония) по базе данных ICDD PDF-2 (версия 2017). Расчет параметров элементарных ячеек проводили методом полнопрофильного анализа Le Bail с использованием программы JANA2006 [20].

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) осуществляли на растровом электронном микроскопе Scios (FEI, США). Содержание скандия в полученных тисонитовых фазах $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью рентгеновского спектрометра EDAX на микроскопе Quanta 2003D (FEI, США) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили по формуле Селякова–Шерера [21]:

$$B_s = K\lambda/\beta \cos \theta, \quad (1)$$

где K – коэффициент для учета формы зерна ($K \sim 0.94$ для сферических частиц), λ – длина волны излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.154$ нм), θ – угол Брэгга для дифракционного пика, β – наблюдаемая ширина дифракционного пика на половине высоты (в радианах). Инструментальную составляющую уширения при оценке не учитывали.

Керамики холодного прессования $\text{R}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ и RF_3 ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) приготовлены при комнатной температуре на ручном прессе Karl Zeiss в два этапа: сначала прикладывали статическое давление 200–300 МПа в течение 5 мин, затем давление повышали до 600 МПа и выдерживали 5 мин. Взвешивание таблеток диаметром 3 мм и толщиной 1.5–2 мм и вычисление их объема из геометрических размеров показали, что плотность керамик холодного прессования составляет 60–70% от теоретической плотности кристаллов редкоземельных трифторидов и твердых растворов на их основе. В качестве электродов использовали серебряную пасту Leitsilber.

Постояннотоковую электропроводность σ_{dc} керамических образцов измеряли методом импедансной спектроскопии на приборе Tesla BM-507 на частотах 5 Гц–500 кГц. Импедансные измере-

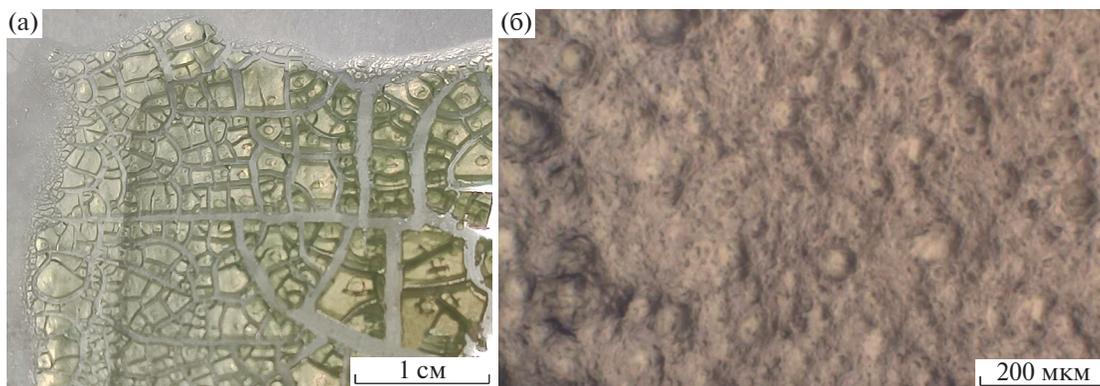


Рис. 1. Образец 1 ксерогеля $\text{Pr}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{F}_3$: фотография на предметном стекле (а) и оптическая микрофотография на отражение (б).

ния проводили в вакууме ~ 1 Па в интервале температур 352–847 К в режиме охлаждения. Погрешность при определении значений σ_{dc} составляла 5%. Наличие в спектрах импеданса электрохимических ячеек Ag|керамика|Ag блокирующего эффекта от инертных (Ag) электродов на низких частотах указывает на ионную природу электропереноса в исследуемых образцах.

Объемное сопротивление керамики (R_{cer}) находили из частотных зависимостей комплексного импеданса электрохимических ячеек по пересечению годографа импеданса с осью активных сопротивлений. Электропроводность σ_{dc} керамических образцов рассчитывали по формуле:

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

где h – толщина образца, S – площадь электрода. Величина σ_{dc} включает в себя все процессы электропереноса в керамике внутри кристаллических зерен и на межзеренных границах.

Температурные зависимости проводимости обрабатывали в соответствии с уравнением Аррениуса–Френкеля:

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

где A – предэкспоненциальный множитель электропроводности, E_a – энергия активации ионного переноса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов

После центрифугирования осажденных по указанной выше методике солей RF_3 и $\text{R}_{0,9}\text{Sc}_{0,1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) образуется плотная студенистая масса, которая в результате сушки на воздухе превращается в прозрачную твердую субстанцию – ксерогель (рис. 1). В его порах может задерживаться растворитель. Высушить крупные фрагменты геля не удалось. В процессе сушки происходит рас-

трескивание сетки геля из-за капиллярных сил, возникающих в мелких порах на границе раздела жидкость–пар. Как отмечено в [16], подобные ксерогели сохраняют прозрачность на воздухе в течение нескольких месяцев. Полученные в [17] фторидные ксерогели не теряли свою прозрачность при отжиге в вакууме вплоть до 425°C.

В комнатных условиях время сушки ксерогелей зависит от толщины слоя, влажности и температуры окружающей среды. После прокаливания образцы слегка мутнеют, возможно, это связано с их усадкой и растрескиванием (рис. 2а). На микрофотографиях (рис. 2б, 2в) можно увидеть микроструктуру образцов – частицы размером 10–30 нм образуют пористую массу с размером пор ~ 20 –100 нм. На рис. 2б различима слоистая текстура пластины ксерогеля. Для сохранения структуры гели подвергают сверхкритической сушке, однако после высушивания они способны снова поглощать влагу из воздуха. Поэтому приготовление образцов ксерогелей и работа с ними – отдельная технологическая задача.

Исследования методом ЭДС не выявили в полученных ксерогелях посторонних примесей, содержание скандия оказалось на уровне 8.5–10 мол. % в разных точках образцов, что довольно близко к его содержанию в исходных растворах хлоридов.

На рис. 3 представлены фрагменты дифрактограмм исследованных образцов в диапазоне $20^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$. РФА показал, что все они содержат единственную тисонитовую фазу с пр. гр. $R\bar{3}c1$ (в области ближних углов никаких рефлексов не обнаружено, в области дальних углов – сильно размытые рефлексы тисонитовой фазы). Параметры решетки и размеры ОКР приведены в табл. 1. После прокаливания образцов при 500°C улучшается их кристалличность и немного увеличиваются параметры решетки. Размер ОКР возрастает примерно вдвое (от единиц до десятков). В работе [16]

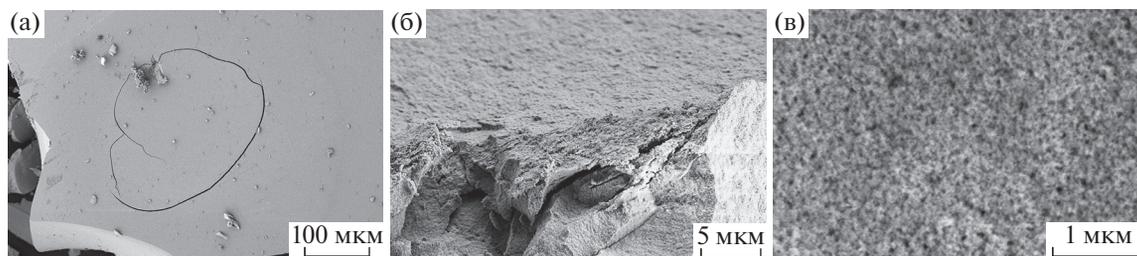


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ образца 1 ксерогеля $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$.

для флюоритоподобных ксерогелей $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$ после их сушки на воздухе при температурах выше 100°C также отмечалось небольшое увеличение параметра решетки (на $0.010\text{--}0.015 \text{ \AA}$) вместе с потерей прозрачности. Можно предположить, что происходит внедрение кислорода в анионную подрешетку, а также выпадение кислородсодержащих фаз в количестве ниже предела обнаружения методом РФА.

Электропроводность

Керамические таблетки для электрофизического исследования прессовали из крошки ксерогеля, высушенного в комнатных условиях (внешний вид таблетки показан на рис. 4), и прокаленных при 500°C порошков.

На рис. 4, 5 и в табл. 2, 3 приведены результаты измерений электропроводности керамических образцов RF_3 и $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) в сравнении с литературными данными. С целью проверки воспроизводимости результатов была измерена

электропроводность двух керамических образцов твердого раствора $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, высушенного при комнатной температуре и прокаленного при 500°C (рис. 4).

Видно хорошее совпадение электрофизических характеристик этих керамических образцов. Энергия активации ионного переноса в керамике $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ на высоко- и низкотемпературном участках электропроводности составляет $0.41\text{--}0.43$ и $0.51\text{--}0.56$ эВ соответственно. Ионная проводимость керамики $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ при 773 K равна $2.1 \times 10^{-3} \text{ См/см}$, что в ~ 3 раза меньше электропроводности керамики PrF_3 .

Аналогичная ситуация наблюдается для тисонитового твердого раствора $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ и трифторида LaF_3 (рис. 5). Для $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ и LaF_3 измерения удалось провести только на высокотемпературном участке электропроводности из-за высокой поверхностной проводимости образцов. Ионная проводимость керамики $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ при

Таблица 1. Режим сушки и результаты РФА образцов RF_3 и $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) со структурой тисонита

Образец	Режим сушки	Параметры решетки, \AA		ОКР, нм
		a	c	
PrF_3	500°C , 3 ч	7.0513	7.2275	17
PrF_3 [17, 22]	40°C	7.052	7.220	22
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$: № 1	20°C , 5 ч	~ 7.03	~ 7.15	6–16
№ 2	20°C , 160 ч	7.0234	7.1985	8
№ 3	500°C , 3 ч	7.0308	7.2100	15
LaF_3	500°C , 3 ч	7.1728	7.3488	18–19
LaF_3 [22]	$40\text{--}50^\circ\text{C}$	7.1844	7.372	—
$\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$	500°C , 3 ч	7.1823	7.3528	11–12
$\text{La}_{0.93}\text{Sc}_{0.07}\text{F}_3$ [9]	(наносвитки)	7.1656	7.3457	—

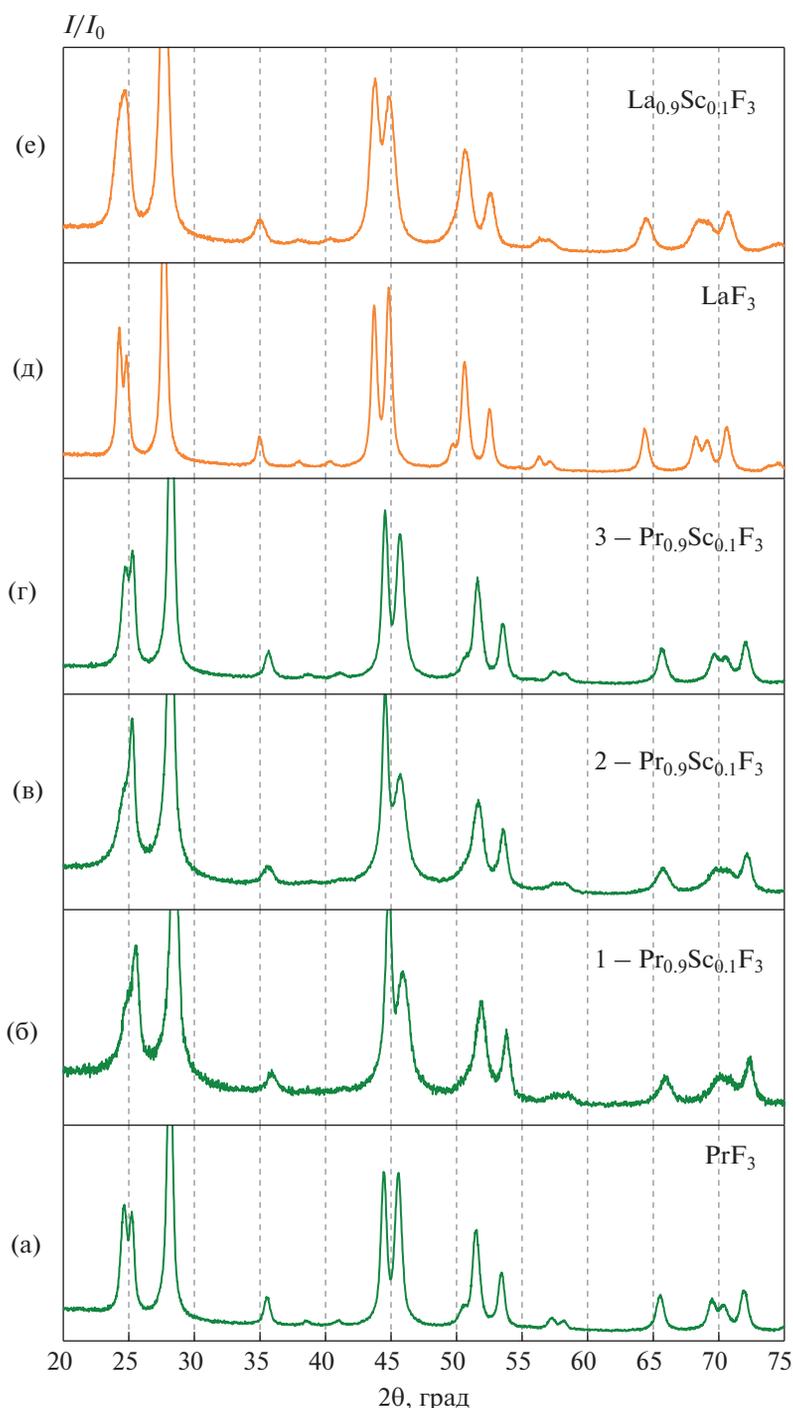


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, осажденных из растворов хлоридов и высушенных в разных режимах: PrF_3 , 3 ч при 500°C (а); $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, образец 1, 5 ч при комнатной температуре (б); $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, образец 2, 1 нед. при комнатной температуре (в); $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ (г), образец 3, 3 ч при 500°C ; LaF_3 (д); $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, 3 ч при 500°C (е).

773 К равна 4.5×10^{-4} См/см, что в 4 раза меньше электропроводности керамики LaF_3 .

Таким образом, изовалентное замещение катионов Pr^{3+} (La^{3+}) на Sc^{3+} в тисонитовых твердых растворах $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) приводит к снижению проводимости. Сравнительный анализ

ионной проводимости изо- и гетеровалентных твердых растворов со структурой тисонита (табл. 3) показывает, что эффективность изовалентных замещений катионов R^{3+} на R^{3+} значительно уступает гетеровалентным замещениям катионов R^{3+} на M^{2+} . Уровень проводимости при

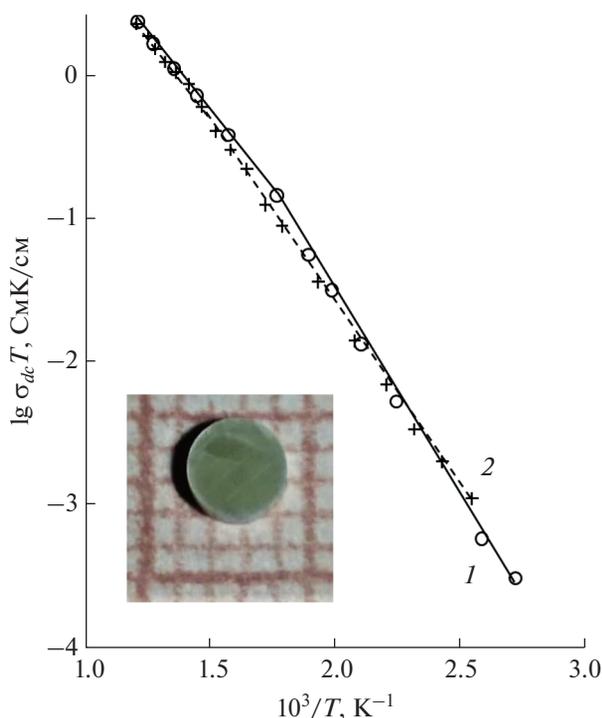


Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$: 1 – образец 2, сушка при комнатной температуре 160 ч; 2 – образец 3, сушка при 500°C 3 ч. На вкладке – керамическая таблетка на миллиметровой бумаге.

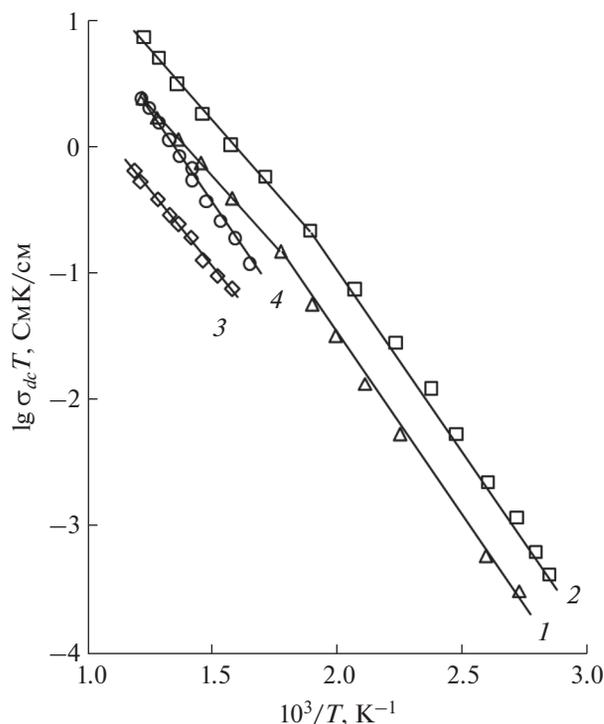


Рис. 5. Температурная зависимость ионной проводимости изученных образцов: 1 – $\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, 2 – PrF_3 , 3 – $\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, 4 – LaF_3 . Сушка образцов при комнатной температуре 160 ч (1) и при 500°C 3 ч (2–4).

500 К изовалентных твердых растворов $\text{R}_{1-x}\text{R}'_x\text{F}_3$ (керамики, монокристаллы) равен $2 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$ См/см, в то время как для гетеровалентных твердых растворов он составляет $1 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2}$ См/см.

Вероятно, обнаруженная в [9] аномально высокая подвижность ионов F^- в твердом растворе $\text{La}_{1-x}\text{Sc}_x\text{F}_3$ обусловлена особой микроструктурой образцов в форме 2D-наносвитков.

Таблица 2. Параметры уравнения Аррениуса–Френкеля для керамических образцов RF_3 и $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$) со структурой тисонита

Образец	A , См К/см	E_a , эВ	ΔT , К
PrF_3	5.77×10^4	0.565 ± 0.003	352–532
	3.77×10^3	0.447 ± 0.003	532–823
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, № 2	1.31×10^4	0.560 ± 0.003	368–567
	1.03×10^3	0.431 ± 0.002	567–827
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$, № 3	3.93×10^3	0.515 ± 0.003	393–708
	7.55×10^2	0.41 ± 0.01	708–830
LaF_3	1.19×10^4	0.603 ± 0.005	610–830
$\text{La}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$	4.59×10^2	0.479 ± 0.005	637–847

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Низкотемпературный синтез из водных растворов легко позволяет получать фазы тисонитовой структуры состава $\text{R}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{F}_3$ ($\text{R} = \text{La}, \text{Pr}$), но они не обладают высокой ионной проводимостью.

Показано, что изовалентное легирование тисонитовых матриц LaF_3 и PrF_3 ионами Sc^{3+} даже с очень большой разницей в ионных радиусах не приводит к желаемым результатам по улучшению электропроводящих свойств материала.

Полученные фторидные ксерогели представляют собой очень интересный пористый материал, каркас которого образован наноразмерными частицами. Например, в [34] нанокристаллы NaYF_4 , легированные ионами Yb^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} и Tm^{3+} и осажденные из 0.5 М растворов хлоридов раствором NaF , специально вводили в аэрогели (ксерогели) кремнезема для повышения прозрачности апконверсионных материалов. В дальнейшем предполагается исследовать их оптические и механические свойства и изучить перспективы их применения в качестве матриц для люминофоров.

Таблица 3. Вид образцов, метод получения и ионная проводимость для трифторидов RF_3 ($R = La, Ce, Pr$), изовалентных $R_{1-x}R'_xF_3$ ($R, R' = La, Ce, Pr, Nd, Sc$) и гетеровалентных $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ ($R = La, Ce, Pr; M = Ca, Sr, Ba$) твердых растворов со структурой тисонита

Соединение	Вид образца	Метод получения	σ_{dc} , См/см	Литература
PrF_3	Керамика	Кристаллизация из раствора	2.3×10^{-4} (500 K)	Настоящая работа
PrF_3	Керамика	Твердофазный синтез, горячее прессование	6×10^{-4} (500 K)	[23]
PrF_3	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.6×10^{-3} (500 K) 1×10^{-4} (500 K)	[24] [25]
$Pr_{0.9}Sc_{0.1}F_3$	Керамика	Кристаллизация из раствора, холодное прессование	6.0×10^{-5} (500 K)	Настоящая работа
$Pr_{0.25}La_{0.75}F_3$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	9.3×10^{-4} (500 K)	[6]
$Pr_{0.5}La_{0.5}F_3$			1.6×10^{-3} (500 K)	
$Pr_{0.75}La_{0.25}F_3$			1.8×10^{-3} (500 K)	
$Nd_{0.63}La_{0.37}F_3$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	4.7×10^{-3} (500 K)	[7]
$Pr_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Твердофазный синтез, горячее прессование	1×10^{-2} (500 K)	[23]
$Pr_{0.972}Sr_{0.028}F_{2.972}$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.9×10^{-2} (500 K)	[24]
CeF_3	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	5×10^{-3} (500 K) 2×10^{-3} (500 K)	[4]
		оси c		
		оси a		
$Ce_{0.975}Sr_{0.025}F_{2.975}$	Керамика	Твердофазный синтез	3×10^{-2} (500 K)	[26]
$Ce_{0.95}Ca_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Механосинтез	4×10^{-3} (473 K)	[27]
LaF_3	Керамика	Кристаллизация из раствора	$2 \times 10^{-5*}$ (500 K)	Настоящая работа
LaF_3	Керамика	Твердофазный синтез, горячее прессование	9×10^{-4} (500 K)	[23]
LaF_3	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	6.7×10^{-4} (500 K)	[24]
$La_{0.9}Sc_{0.1}F_3$	Керамика	Кристаллизация из раствора, холодное прессование	$1.4 \times 10^{-5*}$ (500 K)	Настоящая работа
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Механосинтез	1.4×10^{-4} (500 K)	[28]
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Твердофазный синтез, горячее прессование	2×10^{-3} (500 K)	[23]
$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.9×10^{-2} (500 K)	[29]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Механосинтез, отжиг	8×10^{-3} (500 K)	[30]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Механосинтез	9×10^{-5} (453 K)	[31]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Керамика	Кристаллизация из растворов	5×10^{-3} (473 K)	[32]
$La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	1.2×10^{-2} (500 K)	[29]
$La_{0.93}Ba_{0.07}F_{2.93}$	Монокристалл	Кристаллизация из расплава	8×10^{-3} (500 K)	[33]

* Экстраполированное значение.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность Н.А. Архаровой и Т.О. Тепляковой за помощь в исследовании образцов методами электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию Федерального научно-исследовательского центра “Кристаллография и

фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Trnovcová V., Garashina L.S., Škubla A. et al.* // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 195.
2. *Привалов А.Ф., Мурин И.В.* // ФТТ. 1999. Т. 41. № 9. С. 1616.
3. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 1239.
4. *Сорокин Н.И., Гребенев В.В., Каримов Д.Н.* // ФТТ. 2021. Т. 63. № 9. С. 1376.
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.09.51313.054>
5. *Мурин И.В.* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. № 1. С. 53.
6. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 1. С. 114.
7. *Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. и др.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 759.
8. *Гулина Л.Б.* Синтез твердофазных соединений и наноматериалов с участием химических реакций на границе раздела раствор–газ. Дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: Изд-во СПбУ, 2022. 313 с.
9. *Gulina L.B., Privalov A.F., Weigler M. et al.* // Appl. Magn. Reson. 2020. V. 51. P. 1691.
<https://doi.org/10.1007/s00723-020-01247-5>
10. *Мурин И.В., Чернов С.В.* // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. Т. 18. № 1. С. 168.
11. *Сорокин Н.И., Бучинская И.И.* // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 6. С. 971.
<https://doi.org/10.31857/S0023476122060248>
12. *Сорокин Н.И.* // ФТТ. 2022. Т. 64. № 7. С. 847.
<https://doi.org/1021883/ФТТ.2022.07.52571.328>
13. *Greis O., Cader M.S.R.* // Termochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
14. *Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C. et al.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
15. *Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П.* // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 12. С. 1193.
16. *Кузнецов С.В., Федоров П.П., Воронов В.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 4. С. 536.
17. *Маякова М.Н., Кузнецов С.В., Федоров П.П. и др.* // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 11. С. 1242.
18. *Karbowiak M., Mech A., Bednarkiewicz A. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. № 6. P. 1008.
19. *Susumu Y., Kim J., Takashima M.* // Solid State Sci. 2002. V. 4. P. 1481.
[https://doi.org/10.1016/S1293-2558\(02\)00039-0](https://doi.org/10.1016/S1293-2558(02)00039-0)
20. *Petricek V., Dusek M., Palatinus L.* // Z. Kristallogr. – Cryst. Mat. 2014. B. 229. S. 345.
21. *Болдырев В.В.* Экспериментальные методы в механике твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1983. 65 с.
22. *Маякова М.Н.* Фазообразование при синтезе неорганических нанофторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов из водных растворов. Дис. ... канд хим. наук. М., 2019. 141 с.
23. *Сорокин Н.И., Смирнов А.Н., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 5. С. 641.
24. *Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др.* // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 2. С. 310.
25. *Алиев А.Э.* // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 1. С. 79.
26. *Dieudonne B., Chable J., Body M. et al.* // Dalton Trans. 2017. V. 46. P. 3761.
<https://doi.org/10.1039/c6dt04714a>
27. *Mori K., Morita Y., Saito T. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 18452.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc0c05217>
28. *Breuer S., Lunghammer S., Kiesel A., Wilkening M.* // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. P. 13669.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2361-x>
29. *Сорокин Н.И., Фоминых М.В., Кривандина Е.А. и др.* // ФТТ. 1998. Т. 40. № 4. С. 658.
30. *Chable J., Diendonne B., Body M. et al.* // Dalton Trans. 2015.
<https://doi.org/10.1039/c5dt02321a>
31. *Breuer S., Gombotz M., Pregartner V. et al.* // Energy Storage Mater. 2019. V. 16. P. 481.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.10.010>
32. *Bhatia H., Thien D.T., Pohl H.P. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 23707.
33. *Roos A., Van de Pol F.C.M., Keim R. et al.* // Solid State Ionics. 1984. V. 13. P. 191.
34. *Alattar A.M., Drexler M., Twej W.A. et al.* // Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications. 2018. V. 30. P. 65.
<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.04.004>