

*Посвящается памяти А.В. Шубникова***НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В НЕОРГАНИЧЕСКИХ ФТОРИДАХ.  
I. НЕСТЕХИОМЕТРИЯ В СИСТЕМАХ  $MF_m-RF_n$  ( $m < n \leq 4$ )**

© 2012 г. Б. П. Соболев

*Институт кристаллографии РАН, Москва  
E-mail: sobolevb@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26.12.2011 г.

Изучено проявление сильной нестехиометрии в системах  $MF_m-RF_n$  ( $m < n \leq 4$ ). Выбраны фториды 34-х элементов, в системах с которыми образуются фазы, представляющие практический интерес. Для поиска новых фаз сложного состава в ИК РАН выполнена программа изучения фазовых диаграмм конденсированного состояния ~200 систем. Основными продуктами высокотемпературных взаимодействий фторидов элементов с различной валентностью ( $m \neq n$ ) являются сильно нестехиометрические фазы двух структурных типов: флюорита ( $CaF_2$ ) и тисонита ( $LaF_3$ ). Выделены системы из фторидов 27-ми элементов ( $M^{1+} = Na, K; M^{2+} = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; R^{3+} = Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; R^{4+} = Zr, Hf, Th, U$ ), в которых образуются нестехиометрические фазы  $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$ , представляющие наибольший практический интерес. Вершиной проявления сильной нестехиометрии в неорганических фторидах являются 80 систем  $MF_2 - RF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb; R$  – редкоземельные элементы). Рассмотрены проблемы получения монокристаллов нестехиометрических фаз и основные области их применения как новых фторидных многокомпонентных материалов, свойства которых регулируются дефектной структурой.

**ВВЕДЕНИЕ**

Краткое изложение работ по нестехиометрии в неорганических фторидах, выполненных в основном в ИК РАН, посвящено основателю Института академику А.В. Шубникову не случайно. Широко известно его высказывание, что кристаллографии нет без кристалла. Иметь “свой” новые кристаллы можно только располагая “своей” химией, их создающей. Этой логике следовал директор Института Б.К. Вайнштейн, давший в 1966 г. добро на организацию химического подразделения – группы физико-химического анализа.

В 70-х гг. мир захватил лазерный бум. В ИК РАН был большой опыт роста кристаллов тугоплавких оксидов, но опыта по фторидным кристаллам не было. Х.С. Багдасаров предложил автору заняться поиском и получением фторидных лазерных кристаллов в лаборатории высокотемпературной кристаллизации, учитывая его “фторидное” прошлое (использование фторидного химического транспорта на химфаке МГУ под руководством А.В. Новоселовой для роста кристаллов  $Be_2SiO_4$ , а затем для синтеза берилла в гидротермальных условиях).

Фторидных кристаллов однокомпонентного состава, пригодных для лазеров, мало. Для расширения их ассортимента было предложено провести систематический поиск новых лазерных матриц среди фаз, образующихся в многокомпонентных фторидных системах, которые слабо изучены из-за химической активности фторидов

при нагреве (пирогидролиз), высоких (до 1500°C) температурах плавления и отсутствии специальной техники для дифференциально-термического анализа (ДТА).

Выбрав трудоемкий путь поиска новых фторидных кристаллов через исследования  $T$ - $x$ -фазовых диаграмм конденсированного состояния, ИК РАН вскоре занял ведущее положение в мире в области высокотемпературной химии фторидов в бинарных системах. Итогом первого этапа стала защита автором диссертации [1], посвященной нестехиометрии в 45-ти бинарных системах  $MF_2 - RF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba; R$  – 15 редкоземельных элементов – РЗЭ).

Хорошими лазерами нестехиометрические фториды не стали. Виной была дефектная структура кристаллов, ухудшавшая их теплофизические свойства. Эта же особенность из негативной превратилась в позитивную для других областей использования. Она позволяет регулировать, часто в широчайших пределах, многие структурно-чувствительные свойства. Интерес к многокомпонентным фторидным кристаллам сохранился и после завершения поиска лазерных фторидных матриц.

В 1987 г. группа была преобразована в лабораторию физико-химического анализа (ЛФХА). Ею совместно с химфаком МГУ (Ю.М. Корнев) и Институтом химии АН ТаджССР (Д.Д. Икрами) изучены фазовые диаграммы более двухсот систем  $MF_m-RF_n$  ( $m < n \leq 4$ ) из 27-ми фторидов. Эта программа стала крупнейшей в мире целевой

программой поиска новых материалов методами физико-химического анализа. Она завершена к 2000 г. написанием первого тома первой в мире монографии по высокотемпературной химии трифторидов РЗЭ в бинарных системах [2].

Наиболее масштабным для неорганической химии и материаловедения стало открытие необычайной распространенности сильно нестехиометрических фаз, выявленных изучением фазовых диаграмм.

Составным элементом программы был рост кристаллов новых фаз с широкой кооперацией по изучению их свойств. Результаты работ, полученные на монокристаллах, изложены в [3]. С завершением физико-химического раздела программы получение многокомпонентных фторидных кристаллов и исследование их свойств стали основным направлением работы ЛФХА. В 1999 г. по предложению директора ИК РАН М.В. Ковальчука ЛФХА переименована в лабораторию фторидных материалов (ЛФМ), что отвечает современному характеру ее деятельности.

Изучение нестехиометрии поделили на две части, каждая из которых имеет определенную цель. Задача настоящей работы — дать сведения о проявлениях сильной нестехиометрии в системах  $MF_m-RF_n$  ( $m < n \leq 4$ ) на основе изученных фазовых диаграмм. Публикации результатов исследований фазовых диаграмм рассеяны по многим, часто труднодоступным изданиям. О своевременности популяризации широкого проявления сильной нестехиометрии в химическом классе неорганических фторидов говорит то, что в недавнем монументальном труде [4], посвященном нестехиометрии, перечислены нестехиометрические карбиды, нитриды, оксиды, бориды, гидриды, сульфиды, но нет даже упоминания о неорганических фторидах.

Задача второй работы — изложить результаты исследований основной особенности нестехиометрических кристаллов — образования кластеров структурных дефектов — на примере наиболее изученных и практически важных кристаллов флюоритовых фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ . К этому разделу также относится сказанное выше об отсутствии обобщающих работ.

В основу работ положена лекция, прочитанная автором на Второй школе молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов в Нижнем Новгороде [5]. Ограниченность объема не позволила сопроводить статью достаточно полным цитированием, ограничиваясь в основном приоритетными публикациями.

## НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ

Кристаллографическое определение относит к нестехиометрическим кристаллы, в которых “отношение числа разнородных атомов не равно отношению кристаллографических позиций разного сорта” [6]. Отношение становится нецелочисленным при неполной заселенности одной или нескольких структурных позиций. Нестехиометрический кристалл идентичен единственному типу гетеровалентного твердого раствора с “изменением числа атомов в элементарной ячейке” [7]. Нарушения стехиометрии могут проявляться при изменении химического состава, как минимум, в двухкомпонентных системах.

Теория гетеровалентного изоморфизма не позволяет предсказать *a priori* образования нестехиометрических фаз и их областей гомогенности. Феноменологические правила для этого типа изоморфизма обобщены в [8].

Экспериментальные исследования фазовых диаграмм бинарных систем  $MF_m-RF_n$  (и более сложных) — единственный строгий способ получения данных об этом явлении. Однако до нашей программы исследования фазовых диаграмм ограничивались изучением их изотермических разрезов, что менее информативно. Выявление нестехиометрии во фторидах стало возможным только с использованием физико-химического анализа (ФХА).

Создатель ФХА академик Н.С. Курнаков определил его как “раздел химии, изучающий изменения свойств при последовательном изменении состава равновесных систем” (1913) [9]. Это, по сути, первое определение материаловедения. Свойства и системы могут быть любыми.

Методология ФХА, вначале определявшаяся формулой “состав—свойство”, развилась в “состав—структура—свойства” и “состав—условия получения—структура—свойства” — формулу современного материаловедения. По этой идеологии А.В. Шубников выстраивал структурирование ИК РАН по трем отделам: рост—структура—свойства.

С именем Н.С. Курнакова связано и развитие идей Бертолле о соединениях переменного состава — бертоллидах. Деление фаз на *дальтониды* и *бертоллиды* не получило распространения в иностранной литературе, хотя термин *berthollides* вошел в *IUPAC Inorganic Rules* (1960) и для их обозначения предложен знак (~). Бертоллидные фазы играют особую роль среди нестехиометрических фторидных фаз. Понятие о бертоллидах необходимо для анализа топологии и фазового состава систем  $MF_m-RF_n$ .

## ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О НЕСТЕХИОМЕТРИИ

Учение о нестехиометрии возникло в результате исследования оксидов. Трактовка нестехиометрической фазы как ансамбля микрообластей (микродоменов) с одинаковой структурой и составом, распределенных в матрице другой структуры и состава, дана [10] и др. Основанием послужили линейные концентрационные зависимости теплот образования фаз  $MO_x$  ( $1 < x < 1.5$ ) в системах Fe–O, Ti–O, V–O, включая области гомогенности нестехиометрических фаз  $MO_{1+y}$ . Это предполагало, что фаза  $MO_{1+y}$  является раствором  $MO_{1.5}$  в  $MO_{1.0}$  с нулевой энергией смешения.

Чтобы ансамбль “микродомен–матрица” вел себя как монокристалл, необходима когерентность двух составляющих его структур. Это реализуется, если одна подрешетка в микродоменах и матрице является общей и непрерывной с минимальными сдвигами атомов. Такому представлению отвечают образования, позже названные кластерами. Во фторидах кластеры выявляются методами структурного анализа и составляют предмет следующей работы по нестехиометрии во фторидах.

Нанометровые размеры кластеров требуют для описания нестехиометрических кристаллов перехода к термодинамике малых систем [11]. Смесь микродоменов (кластерных и матричных) – малые системы, находящиеся в состоянии равновесия в нестехиометрическом кристалле – закрытом ансамбле малых систем. Сам ансамбль (кристалл) при определенных условиях является открытым по отношению к компонентам. Зависимость от размера микродоменов вводит в термодинамические уравнения добавочную степень свободы. В результате при постоянстве составов микродомена (кластера) и матрицы ансамбль имеет бивариантные свойства. Гетерогенная на нано- и микроуровне система – нестехиометрический кристалл – для описания требует привлечения представления не только об идеальной, но и о реальной структуре. Описывая флюоритовую фазу  $UO_{2+x}$  как распределение микродоменов  $U_4O_9$  в матрице  $UO_2$ , будем иметь промежуточный параметр решетки, меняющийся с соотношением этих составных частей ансамбля [12]. Несоответствие параметров решетки микродоменов порождает напряжения, нивелирующие различие параметров. Рассмотрение вклада реальной структуры в проявления нестехиометрии выходит за рамки настоящей работы.

Фазы со структурой флюорита занимали в ранних исследованиях нестехиометрии в оксидах незначительное место. Это твердые растворы оксидов РЗЭ и некоторых других элементов в оксидах  $MO_2$  ( $M = Ce, Zr, Hf, Th, U$ ) с флюоритовой структурой. Детально изучена нестехиометрия в важ-

ной для атомной энергетики системе  $UO_2-UO_3$ . Фаза  $UO_{2+x}$  явилась структурным прототипом фторидных флюоритовых фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  [13].

В последние десятилетия большой прогресс достигнут в исследованиях нестехиометрии в карбидах и нитридах металлов IV–VI групп Периодической системы элементов [4]. Примечательно, что большинство нестехиометрических фаз также кристаллизуется в структуре типа  $CaF_2$ .

## ИСТОРИЯ РАБОТ ПО НЕСТЕХИОМЕТРИИ ВО ФТОРИДАХ

Экспериментальное изучение системы  $CaF_2-YF_3$  и части системы  $CaF_2-CeF_3$  [14] инициировано находкой в 1911 г. [15] в Норвегии минерала иттрофлюорита. Методом визуально-политермического анализа удалось обнаружить максимум на кривых плавкости фазы  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  на ~12 мол. %  $YF_3$ . В области, богатой  $YF_3$ , в петрографических шлифах обнаружена фаза, по оптическим характеристикам отнесенная к минералу типа тисонита ( $LaF_3$ ). Таким образом, в [14] синтезированы и правильно идентифицированы (без использования рентгеновских лучей!) оба главных структурных типа нестехиометрических фаз во фторидах:  $CaF_2$  и  $LaF_3$ .

С этих позиций историю изучения сильной нестехиометрии во фторидах следует исчислять от открытия (1911) минералов иттрофлюорита и флюоцерита, 100-летие которого исполняется в 2011 г. При этом нельзя забывать, что в те годы понятия нестехиометрии еще не существовало.

## СПОСОБЫ НАРУШЕНИЯ СТЕХИОМЕТРИИ

Для материаловедения интерес представляют кристаллы с сильными нарушениями стехиометрии. Понятие “сильной” (*grossly*) нестехиометрии введено в [16] для фаз, описание которых невозможно на языке точечных дефектов. Высокие концентрации структурных дефектов обеспечивают изменением химического состава (качественного и количественного). Назовем такие нарушения стехиометрии “конституционными”. Эти дефекты не только закаляются, но и имеют высокую склонность к сохранению в метастабильном состоянии. Благодаря этому нестехиометрические фторидные кристаллы, несмотря на неравновесность, стали перспективными материалами с управляемой дефектной структурой и характеристиками, находясь в метастабильном состоянии в широком температурном интервале.

“Конституционные” нарушения стехиометрии наблюдаются только в многокомпонентных фазах (минимум двухкомпонентных). Предложены два способа реализации нарушений стехиометрии. Первый является частным случаем вто-

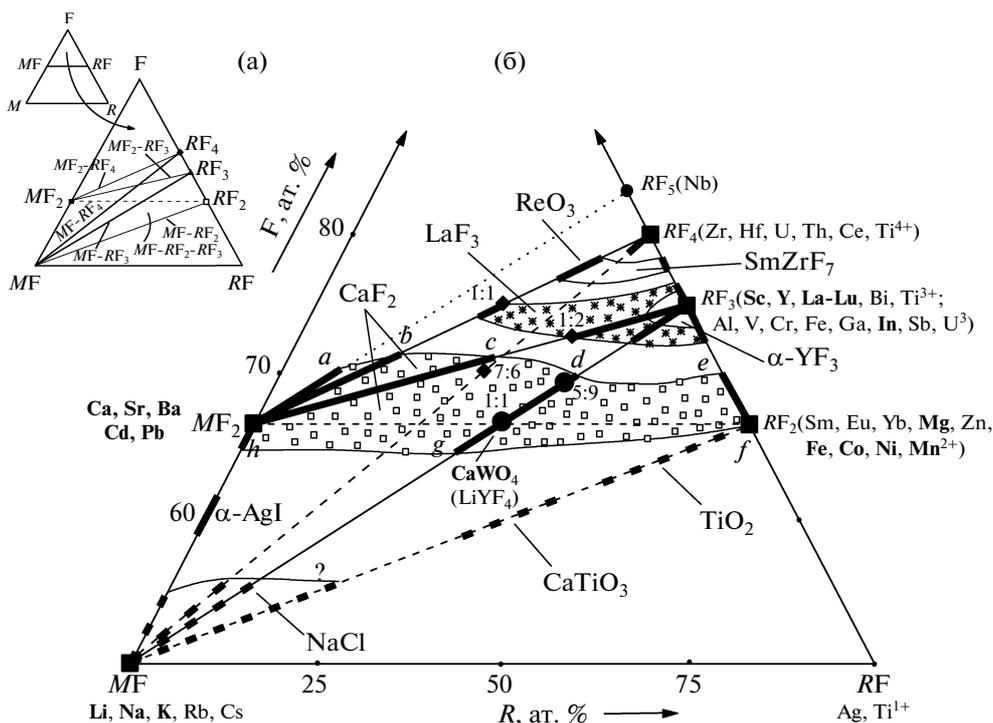


Рис. 1. Нестехиометрия в системах  $M-F-R$  и  $MF-F-RF$ : а – выделение бинарных  $MF_m-RF_n$  и тройных  $MF_m-RF_n-R^mF_{m(n)}$  систем в  $M-F-R$  (схематически); б – максимальные области гомогенности нестехиометрических фаз для каждого типа систем по [3, 17, 18].

рого, однако он часто рассматривается как единственный.

Первый способ реализуется в системе  $M-F$ , где состав фазы меняется путем изменения валентности катиона  $M^{m+}$  на более высокую степень окисления того же элемента  $M^{(m+n)+}$ . Окислителем служит фтор. Аналогичные системы “металл-кислород” давно и широко применяются для получения нестехиометрических оксидных материалов. Как заметил автор [12], “в смешанном кристалле  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  решеточные дефекты генерируются тем же способом, что и изменение валентности в бездефектном соединении в равновесии с варьирующим парциальное давление летучим компонентом”.

Переменная валентность одного элемента ( $M$ ) в этом способе является принципиальным условием. Число элементов  $M^{m+}$ , имеющих несколько стабильных состояний окисления во фторидах, ограничено двенадцатью.

Второй способ “конституционных” нарушений стехиометрии состоит в одновременном изменении количественного и качественного химического составов фазы, достигаемого введением второго катиона –  $R$ . Качественный состав системы меняется с  $M-F$  на  $M-F-R$ . Нестехиометрические получают любыми комбинациями разновалентных катионов различных  $M^{m+}$  и  $R^{n+}$  ( $m \neq n$ ).

Число катионов для таких комбинаций возрастает до 55. Система  $M-F$  одна из частных систем, составляющих систему  $M-F-R$ .

Схематически типы парных сочетаний фторидов даны на рис. 1 по [17, 18]. Линии, соединяющие фигуративные точки  $MF$ ,  $MF_2$ ,  $RF_2$ ,  $RF_3$  и т.д., отвечают системам  $MF-RF_2$ ,  $MF-RF_3$ ,  $MF_2-RF_3$ ,  $RF_2-RF_3$  и т.д. Системы, образованные фторидами металлов с  $m \neq n$ , выделены жирными линиями.

Полученные по нашей программе фазовые диаграммы более двухсот систем  $MF_m-RF_n$  наполнили треугольник  $M-F-R$  конкретным содержанием: изученными сочетаниями фторидов (системами) и областями гомогенности образующихся в них фаз (рис. 1). Жирным шрифтом выделены металлы, фториды которых составили изученные системы.

Поля внутри треугольника  $MF-F-RF$  отвечают тройным системам. Количественной характеристикой степени нарушения стехиометрии в выбранном структурном типе фаз является область ее гомогенности (“структурное поле”). Для характеристики нарушений стехиометрии в каждом из типов структур будем брать максимальную из найденных экспериментально областей гомогенности для выбранного типа систем.

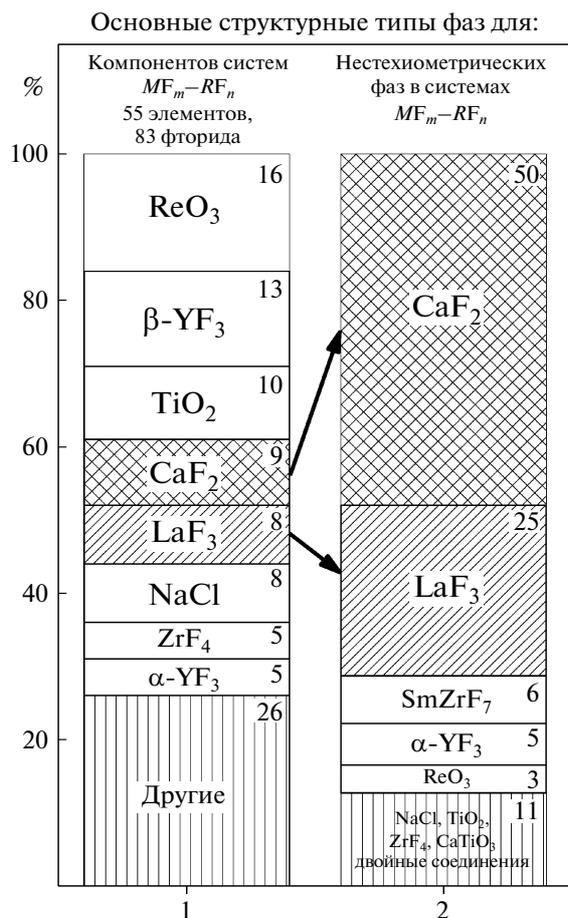


Рис. 2. Распределение по типам структуры: 1 – фторидов 55-ти элементов (83 соединения, 101 модификация); 2 – нестехиометрических фаз в системах  $MF_m-RF_n$  ( $m < n \leq 4$ ).

Фазы определенного структурного типа, например  $CaF_2$ , образуются в нескольких типах систем ( $MF_2-RF_4$ ;  $MF_2-RF_3$  и др.). Соединив точки предельных составов твердых растворов с флюоритовым типом структуры ( $a, b, c, d, e, f, g$  и  $h$  на рис. 16) для систем  $MF_2-RF_5$ ,  $MF_2-RF_4$ ,  $MF_2-RF_3$ ,  $MF-RF_3$  (2 точки),  $RF_2-RF_3$ ,  $RF_2-MF_2$  (3 точки) соответственно получим “структурное поле” нестехиометрических флюоритовых фаз в системе  $MF-F-RF$ . Их область гомогенности на рис. 16 выделена квадратами.

Аналогичным образом находятся “структурные поля” фаз типа  $LaF_3$  (тисонита),  $ReO_3$ ,  $NaCl$  и т.д. Для некоторых типов структуры количественных данных о степени нарушения стехиометрии не получено. Такие области гомогенности выделены жирными пунктирными линиями.

Максимальные нарушения стехиометрии имеют фазы со структурой типа  $CaF_2$ , за ними следуют структурные типы  $LaF_3$ ,  $NaCl$ ,  $ReO_3$ ,  $SmZrF_7$  и др.

## СООТНОШЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ $MF_m-RF_n$ И НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ

Нестехиометрические фазы в бинарных системах образуются прежде всего на основе компонентов. На рис. 2 в колонке 1 приведено распределение по типам структур 83-х простых фторидов (101 модификация). В колонке 2 – распределение по структурным типам нестехиометрических фаз в системах  $MF_m-RF_n$ . Доля каждого типа приведена в процентах. Видно, что для нестехиометрических фаз (колонка 2) распределение фаз по структурным типам кардинально меняется. Преобладают фазы со структурой типа  $CaF_2$  (~50%), а на второе место выходят тисонитовые фазы (~25%).

Преобладание числа нестехиометрических фаз флюоритового и тисонитового типа над числом компонентов с такими структурами может возникнуть только благодаря стабилизации этих типов структуры гетеровалентными изоморфными замещениями и образованием нестехиометрических фаз. Этот эффект обсудим ниже.

Сопоставляя данные о степени нарушений стехиометрии в разных типах структур (рис. 16) с численностью нестехиометрических фаз этих структурных типов (рис. 2 колонка 2), приходим к выводу: типы структур, допускающие максимальные нарушения стехиометрии, имеют наибольшее распространение в бинарных системах.

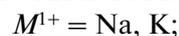
Из 83-х фторидов можно образовать 3403 бинарных системы. Изучение такого числа систем – невыполнимая задача, хотя она и не обязательна для поиска новых кристаллических материалов.

## ВЫБОР КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМ $MF_m-RF_n$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДНЫХ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

В начале работ выбор фторидов жестко определялся требованиями получения лазеров, к основным из них относятся:

- получение крупных совершенных монокристаллов из расплава;
- высокая изоморфная емкость по отношению к ионам-активаторам (PЗЭ);
- высокая химическая, механическая, термическая и другие виды устойчивости для работы в любых условиях, в том числе критических.

Упругость пара коррелирует с температурой плавления: низкоплавкие фториды имеют высокую упругость паров. Увеличение валентности выше 4+ сопровождается резким (на 650–700°C) падением температур плавления (рис. 3). Это ограничивается тетрафторидами ( $m, n \leq 4$ ). Для лазерных кристаллов пригодны в качестве компонентов фториды 27-ми металлов:



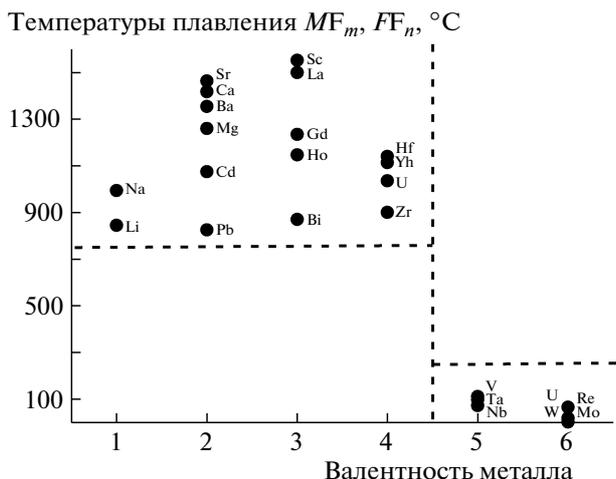


Рис. 3. Температуры плавления фторидов металлов и их валентность.

- $M^{2+} = \text{Ca, Sr, Ba, Cd, Pb};$
- $R^{3+} = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu};$
- $R^{4+} = \text{Zr, Hf, Th, U}.$

Выбор компонентов систем условен. Возникновение новых областей применения материалов может расширить список фторидов. Так, в начале 80-х гг. XX в. требования со стороны физики высоких энергий, поиск фторидных стекол для оп-

тических усилителей на 1.3 мкм и др. увеличили число компонентов систем до 34-х фторидов [19–21]. К перечисленным выше добавились фториды еще семи металлов: Li, Rb, Cs; Mg, Zn; In, Bi (3+).

Практика фторидного материаловедения свидетельствует, что фазы, образующиеся в системах из 27-ми фторидов, достаточно полно представляют лучшие по свойствам многокомпонентные фторидные материалы. Поэтому в дальнейшем сосредоточимся на рассмотрении нестехиометрии в системах из этого предельно ограниченного числа компонентов.

Среди 27-ми фторидов преобладают соединения со стехиометрией  $RF_3$ . Большинство  $R^{3+}$  (16, не считая Pm) относятся к РЗЭ. В результате >84% систем  $MF_m-RF_n$  содержат по крайней мере один  $RF_3$ . Программа исследования фазовых диаграмм отобранных для материаловедения систем  $MF_m-RF_n$  по существу является высокотемпературной химией фторидов РЗЭ в бинарных фторидных системах. Это определило объединяющее название двух томов монографии [2, 3].

ПОЛОЖЕНИЕ 27-МИ ВЫБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ ТАБЛИЦЕ

На рис. 4 показана часть Периодической системы, в которой располагаются фториды элементов, выбранные как компоненты лазерных

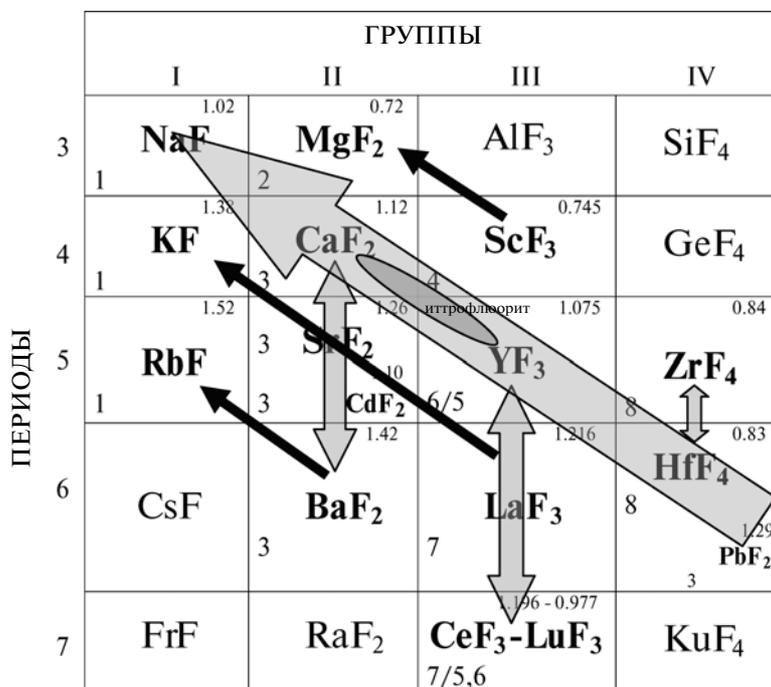


Рис. 4. “Периодическая система” нестехиометрических фторидов. Цифры в левом нижнем углу обозначают структурные типы: 1 – NaCl; 2 – TiO<sub>2</sub> (рутил); 3 – CaF<sub>2</sub>; 4 – ReO<sub>3</sub>; 5 – β-YF<sub>3</sub>; 6 – α-YF<sub>3</sub>; 7 – LaF<sub>3</sub>; 8 – UF<sub>4</sub>. Ионные радиусы для к.ч. соответствующего типа структуры по [22].

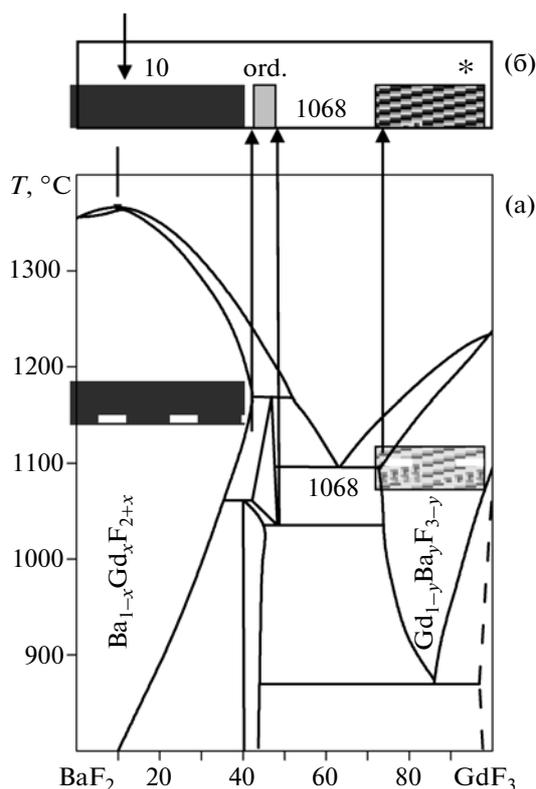


Рис. 5. Принцип построения по фазовой  $T$ - $x$ -диаграмме (а) блок-диаграммы (б) на примере системы  $\text{BaF}_2$ – $\text{GdF}_3$  по [24].

кристаллов сложного состава. Металлы, образующие фториды, принадлежат главным подгруппам, кроме Cd и Pb (смещены вправо). Широкой стрелкой выделена главная диагональ:  $\text{HfF}_4$  ( $\text{PbF}_2$ )– $\text{YF}_3$ – $\text{CaF}_2$ – $\text{NaF}$ . На ней серый овал объединяет  $\text{CaF}_2$  и  $\text{YF}_3$ , входящие в состав первого нестехиометрического фторида – минерала иттрофлюорита. Параллельно главной диагонали жирными стрелками отмечены “малые” диагонали:  $\text{BaF}_2$ – $\text{RbF}$ ,  $\text{LaF}_3$ – $\text{KF}$ ,  $\text{ScF}_3$ – $\text{MgF}_2$ . Вертикальными стрелками объединены фториды элементов II группы ( $\text{BaF}_2$ – $\text{CdF}_2$ – $\text{SrF}_2$ – $\text{CaF}_2$ ), III группы ( $\text{LuF}_3$ – $\text{LaF}_3$ – $\text{YF}_3$ ) и IV ( $\text{HfF}_4$ – $\text{ZrF}_4$ ) в порядке уменьшения атомных номеров. Этой группе принадлежит и Pb, имеющий во фторидах валентность 2+. Его фторид кристаллизуется в структуре  $\text{CaF}_2$  (высокотемпературная  $\alpha$ - $\text{PbF}_2$ ). Слева внизу каждой клетки цифрами от 1 до 8 указаны типы структуры фторидов, расшифрованные в подписи к рис. 4. Справа сверху приведен ионный радиус катиона, соответствующий его к.ч. в данном структурном типе по [22].

Диагональные стрелки объединяют фториды металлов, в которых соответствующие катионы  $M^{m+}$  и  $R^{n+}$  вступают в изоморфные отношения, имея различающиеся валентности  $m \neq n$ . Это –

условие образования нестехиометрических фаз. Вертикальные стрелки связывают катионы, изоморфно замещающиеся при одинаковой валентности. Таким образом, рис. 4 описывает все возможные комбинации фторидов, приводящие к образованию нестехиометрических фаз.

По аналогии с известной “периодической системой полупроводников” Н.А. Горюновой представленное на рис. 4 положение 27-ми фторидов можно назвать “периодической системой” нестехиометрических фторидов. Отметим, что эти 27 фторидов целиком заполняют область Периодической системы, хотя их выбор как компонентов лазерных кристаллов был продиктован не положением в ней, а только свойствами самих соединений, необходимыми для получения “хороших” материалов.

Гетеровалентный изоморфизм элементов, располагающихся на центральной диагонали Периодической системы, давно подмечен минералогами и геохимиками и известен как “диагональный изоморфизм” [7, 23], который отчетливо проявляется в сложных оксидных минералах. Анализы химического состава минералов дают лишь качественную информацию. Они не позволяют определить необходимые для материаловедения характеристики гетеровалентных замещений (области гомогенности нестехиометрических фаз и их температурные зависимости).

Изучив фазовые диаграммы систем  $MF_m$ – $RF_n$  ( $m < n \leq 4$ ), мы впервые количественно охарактеризовали проявления гетеровалентного изоморфизма в простых соединениях с ионным характером связи – неорганических фторидах. Это – систематическая информация о нестехиометрии в этом химическом классе соединений.

#### НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ФАЗЫ В ШЕСТИ ТИПАХ СИСТЕМ $MF_m$ – $RF_n$ (ПО КОМБИНАЦИИ ВАЛЕНТНОСТЕЙ $m$ И $n$ )

В [2, 17–21] даны сведения об образовании нестехиометрических фаз, их областях гомогенности и условиях получения. Для этого была выбрана компактная, но достаточно информативная форма блок-диаграмм. Они представляют собой один или несколько изотермических разрезов фазовой диаграммы.

Наличие фазовой диаграммы позволяет привести несколько разрезов для различных температур, выбранных так, чтобы дать информацию о предельных областях гомогенности различных фаз. На рис. 5 показаны принципы построения по фазовой диаграмме системы  $\text{BaF}_2$ – $\text{GdF}_3$  (а) [24], ее блок-диаграммы (б). Область гомогенности нестехиометрической флюоритовой фазы  $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{F}_{2+x}$  при перитектической температуре ( $1068^\circ\text{C}$ ) выделена черным. Область тисонитовой нестехио-

метрической фазы  $Gd_{1-y}Ba_yF_{3-y}$  при эвтектической температуре обозначена одинарной правой косой штриховкой. Фазы с производной от флюорита структурой выделены серым и надписью *ord. (ordered)*. Фазы со структурой типа  $\alpha-YF_3$  ( $\alpha-UO_3$ ) обозначены двойной косой штриховкой (на рис. 5 их нет). Эти обозначения фаз относятся к системам типа  $MF-RF_3$  и  $MF_2-RF_3$  (рис. 6–8). Для блок-диаграмм других типов систем (рис. 9) вводятся свои обозначения.

Блок-диаграммы содержат информацию о составах нестехиометрических фаз с конгруэнтным плавлением. Они отмечены стрелками над областью гомогенности с цифрой (мол. %  $RF_3$ ). Звездочка в правом верхнем углу говорит о том, что фазовая диаграмма системы изучена.

По комбинации валентностей катионов ( $m < n \leq 4$ ) существует шесть типов систем. При этом условии они включают в себя 1925 систем, образованных 75-ю фторидами.

**Тип 1. Системы  $MF-RF_2$**  из 7  $MF$  и 21  $RF_2$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Ag, Cs, Tl^{1+}; R^{2+} = Be, Mg, Ca, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Sn, Ba, Sm, Eu, Yb, Hg, Pb^{2+}$ ). Из них образуется 147 систем, изучены фазовые диаграммы 50-ти систем (35% от общего числа). Многие из фторидов неустойчивы, летучи, низкоплавки, имеют полиморфные переходы, гигроскопичны и т.п. Системы с их участием трудны для изучения и неперспективны как материалы. Нестехиометрические фазы образуются лишь в нескольких системах. Блок-диаграммы систем этого типа не приводятся.

**Тип 2. Системы  $MF-RF_3$**  из 7  $MF$  и 33  $RF_3$  ( $M =$  см. выше;  $R = Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Y, Nb, Mo, In, Sb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, Tl, Bi, U$ ). Из них образуется 231 система, изучены фазовые диаграммы 80-ти систем (~35%). Преобладают фазы со структурным типом  $CaF_2$  и производные от него. В результате стабилизации этого структурного типа в системах  $MF-RF_3$  флюоритовые фазы образуются в средней области составов систем при отношении компонентов, близких к 1 : 1.

Большинство флюоритовых фаз склонно к сохранению в метастабильном состоянии, наиболее выраженном у фаз  $Na_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$ . Благодаря этой особенности фазы  $M_{0.5-x}R_{0.5+x}F_{2+2x}$  перспективны как монокристаллические материалы. Блок-диаграммы этих систем представлены на рис. 6.

**Тип 3. Системы  $MF_2-RF_3$**  из 21  $MF_2$  и 33  $RF_3$ . Перечень  $M$  ( $R^{2+}$ ),  $R^{3+}$  приведен выше. Этот тип систем самый многочисленный – 693 системы. Изучены фазовые диаграммы 125-ти систем (~18%). В этот тип входят наиболее интересные пять семейств по 16 систем:  $CaF_2-RF_3$ ,  $SrF_2-RF_3$ ,  $BaF_2-RF_3$ ,  $CdF_2-RF_3$ ,  $PbF_2-RF_3$  со степенью изу-

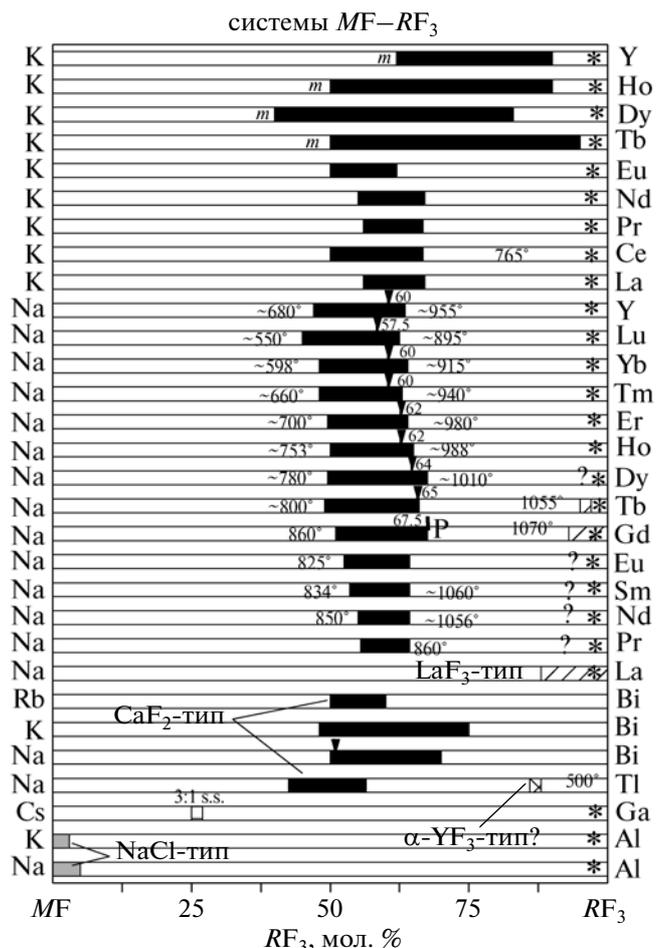


Рис. 6. Блок-диаграммы систем  $MF-RF_3$  ( $M = Na, K, Rb, Cs$ ).

ченности ~90% (не изучены системы с  $Pm$  и  $Eu$ ). Блок-диаграммы систем приведены на рис. 7.

На рис. 8 даны блок-диаграммы изотермических разрезов систем, для которых фазовые диаграммы не изучены. Обозначения фаз приведены выше.

**Тип 4. Системы  $MF-RF_4$**  из 7  $MF$  и 14  $RF_4$ . Элементы  $R^{4+}$ :  $Ti, V, Cr, Mn, Ge, Zr, Nb, Sn, Ce, Hf, W, Pb, Th, U$ . Из 98-ми систем изучены фазовые диаграммы 20-ти (~20%). Нестехиометрические фазы обнаружены более чем в половине систем. Они являются соединениями 3 : 1 и 2 : 1 с небольшими областями гомогенности. По числу преобладают плавящиеся конгруэнтно гептафториды  $M_3RF_7$ . Блок-диаграммы этих систем приведены на рис. 9а.

**Тип 5. Системы  $MF_2-RF_4$**  из 21  $MF_2$  и 14  $RF_4$ . Перечень  $M, R$  приведен выше. Из 294-х систем изучены фазовые диаграммы для восьми (~3%) и получены изотермические разрезы для 14-ти систем. Низкая степень изученности связана с резким различием температур плавления компонен-

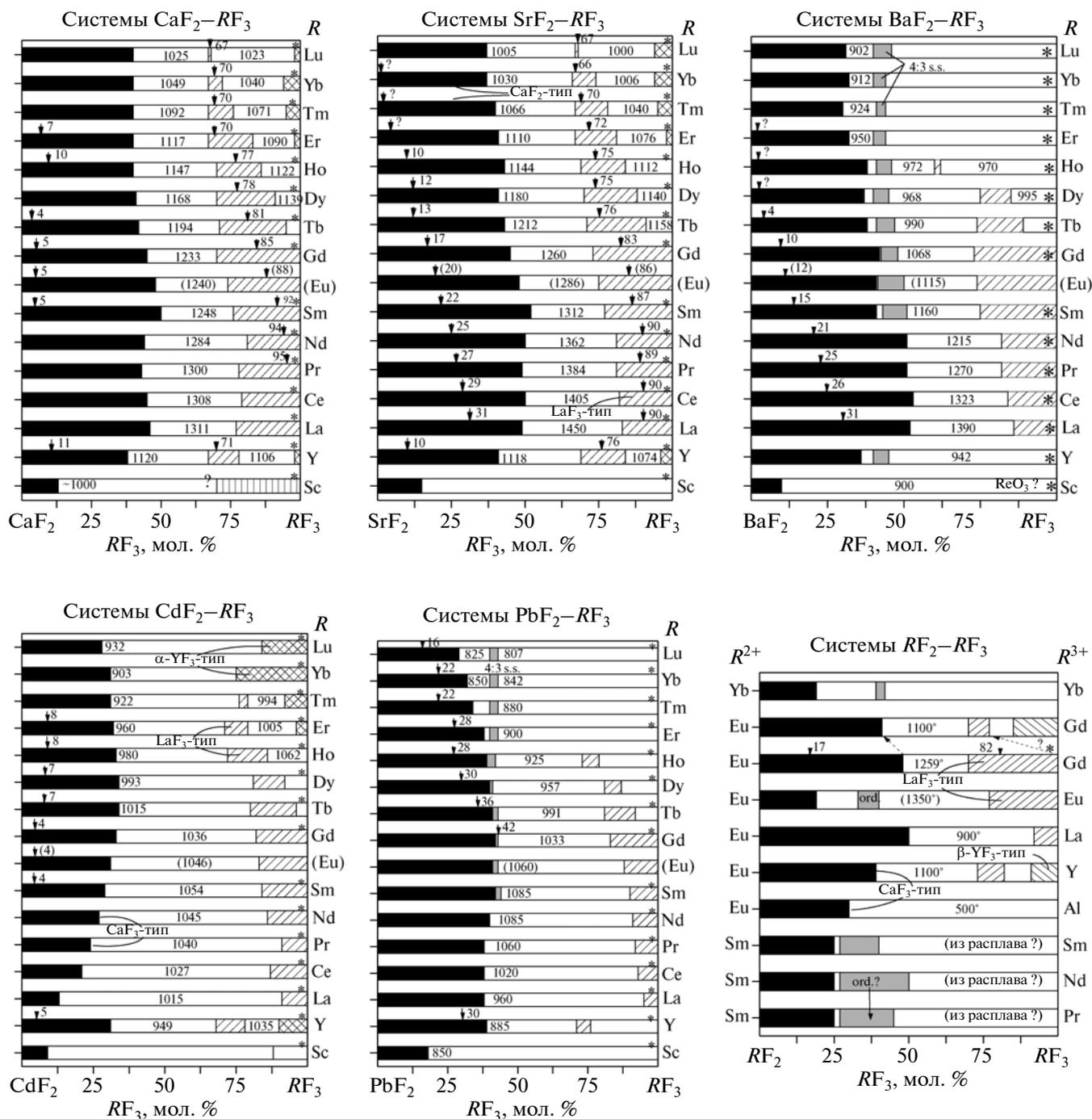


Рис. 7. Блок-диаграммы систем  $MF_2-RF_3$  (1) ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ;  $R^{2+}, R^{3+} = PЗЭ$ ).

тов и высокими упругостями паров  $RF_4$ . Нестехиометрические фазы найдены во всех изученных системах.

Флюоритовые фазы  $M_{1-x}R_xF_{2+2x}$  с областями гомогенности от 10 до 25 мол. %  $RF_4$  образуются на основе  $MF_2$  со структурой  $CaF_2$ . Если  $MF_2$  имеет структуру  $TiO_2$  (рутила), твердых растворов на основе этих компонентов не существует.

Фазы с искаженным типом  $ReO_3$  и большими областями гомогенности образуются в средних областях составов. Характер плавления фаз неизвестен, как и поведение при понижении температуры. В средних областях составов образуются двойные соединения с областями гомогенности протяженностью в несколько мольных процентов. Они принадлежат структурному типу  $ReO_3$

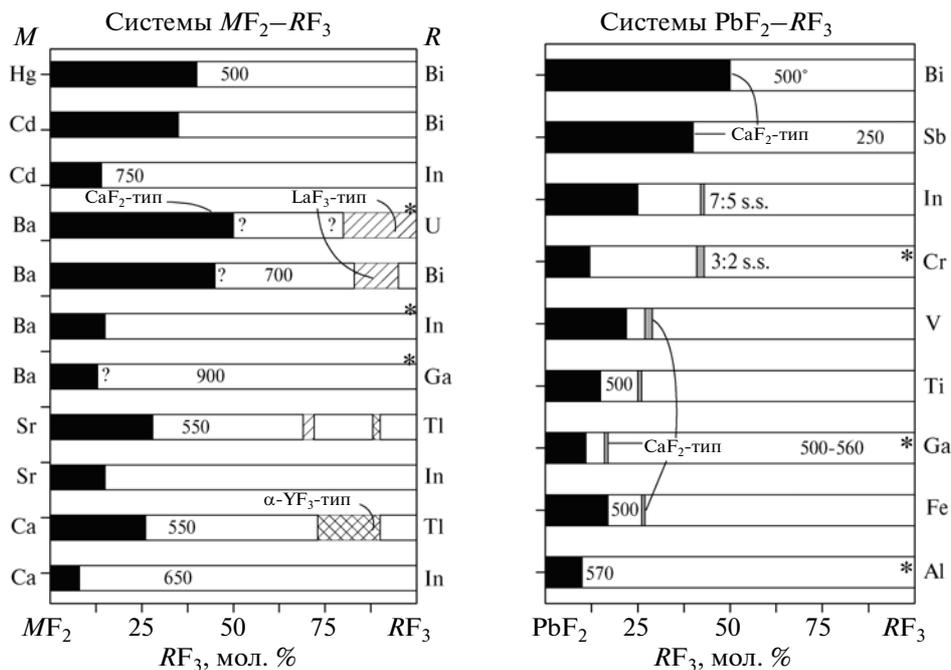


Рис. 8. Блок-диаграммы систем  $MF_2-RF_3$  (2) ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Hg, Pb$ ;  $R^{3+} = Al, Ti, V, Cr, Fe, Ga, In, Sb, Tl, Bi, U$ ).

или его производным. Блок-диаграммы систем этого типа приведены на рис. 9б.

**Тип 6. Системы  $MF_3-RF_4$**  из 33  $MF_3$  и 14  $RF_4$ . Перечень элементов приведен выше. Из 462-х систем изучены только 12 (<3%), для 14-ти систем есть изотермические сечения. Нестехиометрические фазы на основе компонентов обнаружены только для  $MF_3$  с тисонитовой ( $LaF_3$ ) структурой. Фторид гафния характеризуется низкой (3–6%) растворимостью в тисонитовых  $RF_3$ . Растворимость  $ThF_4$  и  $UF_4$  в  $CeF_3$  и  $UF_3$  достигает 22–33 мол. %  $RF_4$ .

Основной структурный тип нестехиометрических фаз – тип моноклинного  $SmZrF_7$  и его производные. В ряду систем  $RF_3-HfF_4$  такие фазы образуются на основе соединений  $RHfF_7$ . Области их гомогенности меняются от 4 до 14 мол. % (для перитектических у  $La-Eu$  и эвтектических для  $Gd-Lu$ ,  $Y$  температур). Нарушение стехиометрии наблюдается как в сторону избытка, так и недостатка анионов по отношению к составу 1 : 1. Нестехиометрические фазы этого типа с  $R = Gd-Lu, Y$  плавятся конгруэнтно и не имеют полиморфных превращений.

В изотермических сечениях (1000°C) систем  $RF_3-UF_4$  ( $R = Dy-Lu, Y$ ) в средних областях составов образуются протяженные твердые растворы. Области гомогенности захватывают состав 1 : 1 только для  $R = Tm, Yb, Lu, Y$ . Для других РЗЭ они сдвинуты от стехиометрического состава в сторону  $UF_4$ . Это дает основание рассматривать такие

фазы как твердые растворы на основе соединений 1 : 2. Доказательств различий структур двух названных групп фаз, как и сведений об их полиморфизме и характере плавления, нет.

В системах из трифторидов  $Sm, Yb, U^{3+}$  с  $ZrF_4$  наблюдались фазы со структурами как неискаженных, так и искаженных типов  $SmZrF_7$  и  $ReO_3$ . Блок-диаграммы систем этого типа приведены на рис. 9в, 9г. Для них используются следующие обозначения структурных типов фаз: черный цвет – тип  $CaF_2$ ; двойная косая штриховка –  $ReO_3$ ; вертикальная –  $ZrF_4$ ; горизонтальная –  $SmZrF_7$ .

Состояние изученности фазовых диаграмм резко различается для разных типов систем. Оно составляет ~35% для  $MF-RF_2$  и  $MF-RF_3$ , ~20% для  $MF_2-RF_3$  и  $MF-RF_4$  и всего ~3% для  $MF_2-RF_4$  и  $MF_3-RF_4$ . Низкая изученность двух последних типов систем объясняется высокой упругостью паров  $RF_4$ . В результате требуются исследования  $p-T$ -фазовых диаграмм, а получающиеся фазы имеют ограничения по условиям эксплуатации.

### СПЕЦИФИКА ИЗУЧЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ $MF_m-RF_n$

Из 27-ми фторидов образуется 351 бинарная система. Такое число систем доступно для исследования. До начала работ число изученных систем  $MF_m-RF_n$  ( $m \neq n$ ) с названными фторидами не превышало десятка.

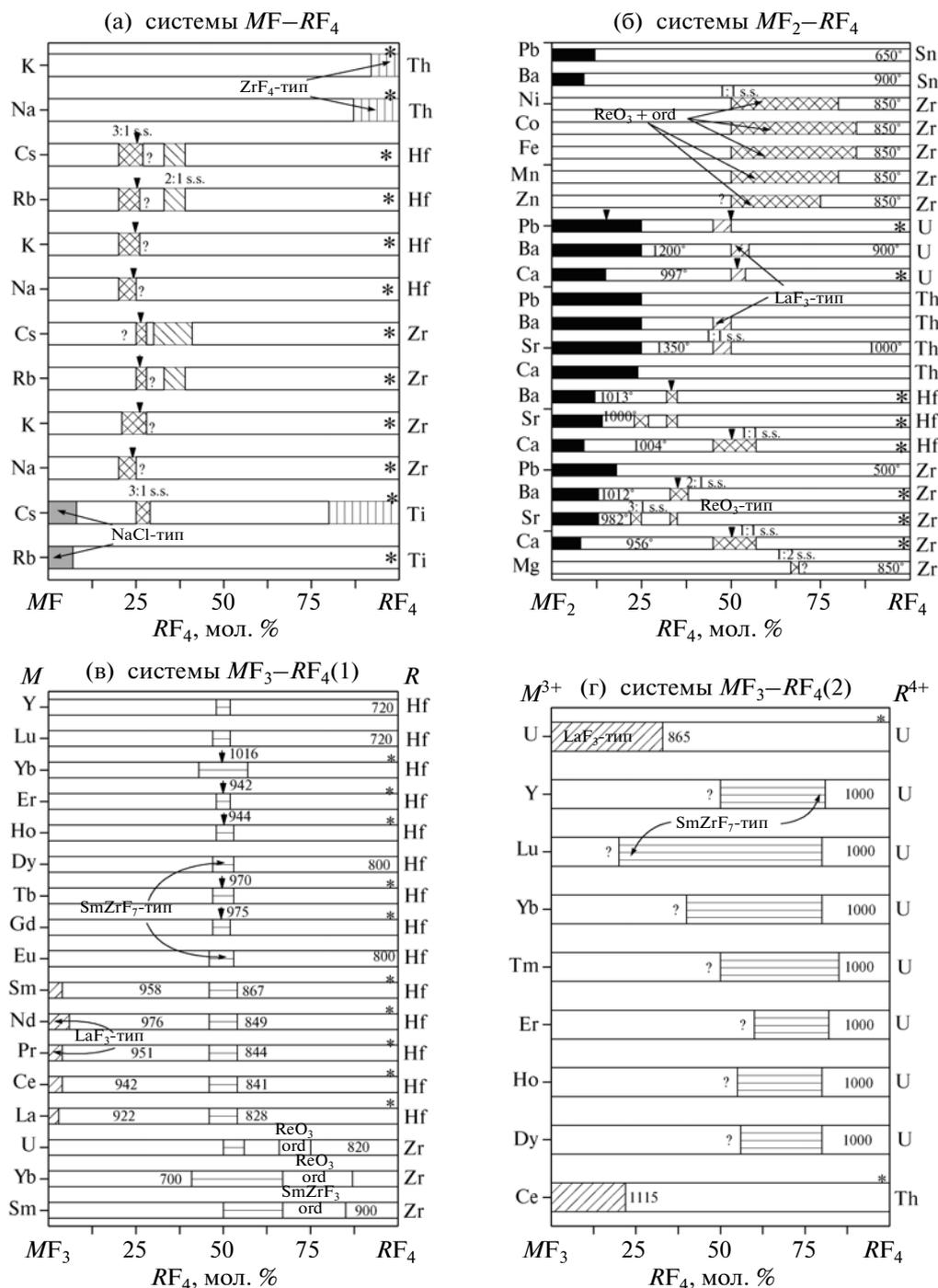


Рис. 9. Блок-диаграммы систем: а –  $MF-RF_4$ , б –  $MF_2-RF_4$ , в, г –  $MF_3-RF_4$ .

Изучение этих фазовых диаграмм затруднялось высокими температурами плавления компонентов (до  $1500^\circ\text{C}$ ). Существовавшая до этого техника ДТА систем с фторидами ограничивалась  $1100^\circ\text{C}$ . Она не гарантировала от пиролиза. Эта реакция с парами воды переводит фториды в

оксофториды  $RF_{3-2x}O_x$  и оксиды [25]. Внедрение кислорода радикально влияет на полиморфизм и морфотропию фторидов РЗЭ. Малые количества (доли и первые проценты) кислорода вызывают появление оксофторидов, принимавшихся ошибочно за полиморфные модификации трифтори-

дов. Кризис в этой области характеризует публикация за 8 лет (1966–1974) шести схем полиморфизма  $RF_3$ , исключая друг друга.

В 1976 г. были экспериментально изучены полиморфизм и морфотропия фторидов всех РЗЭ [26, 27] и выявлены причины ошибочных представлений. К близким результатам (разница в пределах ошибок определения) пришли еще две группы: Спеддинга (США), Грайса (ФРГ). Это говорит о том, что в мире в 80-х гг. XX в. с фторидами РЗЭ работали без пирогидролита только эти две группы [28–30] и наша. Ревизия данных о фазовых превращениях в  $RF_3$  привела к необходимости переработки полученных ранее фазовых диаграмм.

Фазовые  $T$ - $x$ -диаграммы конденсированного состояния систем  $MF_m-RF_n$  изучались методами ДТА и рентгенофазового анализа. Разработана техника экспрессного термического анализа. Оснащение установки дозатором для изменения состава в 5–6 раз увеличило ее производительность и снизило пирогидролит. Температурный “потолок” установки был поднят до 1600°C, что впервые дало возможность изучения всех систем, образованных тугоплавкими фторидами.

Привести полные фазовые  $T$ - $x$ -диаграммы не представляется возможным из-за большого объема такой формы представления, она использовалась только в статьях и монографии [2].

Здесь обратимся к другой компактной форме представления фазовых диаграмм – типам, объединяющим несколько конкретных систем, характеризующихся общей топологией.

### ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ТИПЫ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СИСТЕМ $MF_m-RF_n$ ( $m < n \leq 4$ ) ИЗ 34-Х ФТОРИДОВ

В [2, 17, 18, 21] дана классификация изученных фазовых диаграмм из 34-х фторидов, включая системы, образованные фторидами металлов одинаковой валентности. Выделено 18 топологически различающихся типов фазовых диаграмм. В 14-ти типах металлы имеют различные валентности. В 11-ти из них наблюдалось образование нестехиометрических фаз.

Эти 11 схем фазовых диаграмм систем  $MF_m-RF_n$  из 34-х фторидов, в которых образуются нестехиометрические фазы ( $m \neq n$ ), приведены на рис. 10. Каждому типу отвечает прямоугольник с координатными осями “температура (в условном масштабе)– состав”. Цифры в углах – валентности катионов. Сверху – символы элементов. Типы структур нестехиометрических фаз обозначены буквами.

Каждая схема отражает характерные топологические особенности фазовых диаграмм. Наиболее важным для роста кристаллов является конгру-

энтный характер плавления определенных составов твердых растворов, которые на рис. 10 отмечены кружками. Для нестехиометрических фаз наблюдается только образование максимумов. Конгруэнтно плавящиеся составы есть во всех приведенных на рисунке типах систем, кроме типа 18. На схемах не показаны фазы, претерпевающие распад при понижении температуры, имеющие полиморфные превращения, не находящиеся в равновесии с расплавом и т.п. О неполном соответствии фазовой диаграммы приводимой схеме говорит заключение символов элементов в скобки.

Число систем  $MF_m-RF_n$  ( $m, n \leq 4$ ) из 34-х фторидов равно 561-у. Нестехиометрические фазы теоретически могут образоваться в 371 системе (66% от общего числа). Компонентами систем могут быть фториды всех 34-х металлов при условии  $m \neq n$ .

Нестехиометрические фазы  $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$  установлены в 75% систем, в которых имелась возможность их образования. Из них 87% фаз кристаллизуются из расплава, причем около трети фаз плавятся конгруэнтно. Нестехиометрические фазы склонны к сохранению в метастабильном состоянии при охлаждении. Только 7% фаз полностью распадается при понижении температуры. Для роста кристаллов и использования их в качестве многокомпонентных фторидных материалов пригодны ~240 фаз.

Учитывая высокую степень изученности систем  $MF_m-RF_n$ , приходим к выводу, что нестехиометрические фазы – наиболее распространенные продукты высокотемпературных химических взаимодействий фторидов металлов разной валентности в бинарных системах.

Из фазового состава систем  $MF_m-RF_n$  из 34-х фторидов следует:

- переход от однокомпонентных к двухкомпонентным (нестехиометрическим и стехиометрическим) фторидным материалам увеличивает в 45–50 раз число фаз, кристаллизующихся из расплава;

- монокристаллы нестехиометрических фаз  $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$  – наиболее многочисленный тип многокомпонентных фторидных материалов.

### СИСТЕМЫ $MF_2 - RF_3$ ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ; $R - 16$ РЗЭ) – ВЕРШИНА ПРОЯВЛЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИИ ВО ФТОРИДАХ

Такой вывод следует из анализа проявлений нестехиометрии в системах  $MF_m-RF_n$  ( $m < n \leq 4$ ) и наших исследований фазовых диаграмм.

**Нестехиометрические флюоритовые фазы**  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  образуются во всех 80-ти системах  $MF_2 - RF_3$ . Содержания  $RF_3$  в фазах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  достигают  $50 \pm 2$  мол. %. У 49-ти фаз (61%) в обла-

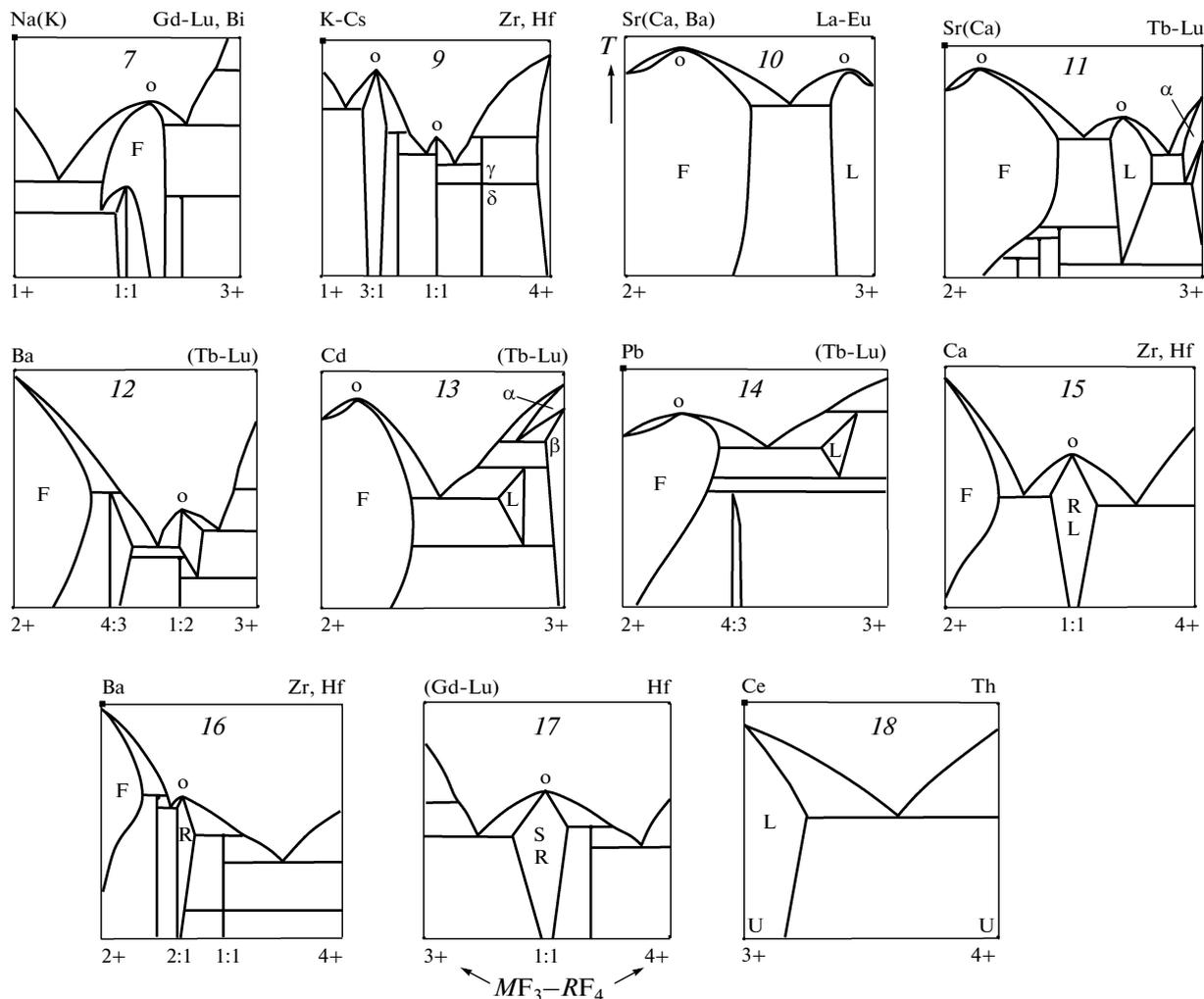


Рис. 10. Типы систем  $MF_m-RF_n$  с  $m \neq n$  по топологии фазовых диаграмм [2, 17, 18, 21]. Обозначения фаз: F – тип  $CaF_2$ ; L – тип  $LaF_3$ ;  $\alpha$  – тип  $\alpha-UO_3$ ;  $\beta$  – тип  $\beta-YF_3$ ; R – тип  $ReO_3$ ; S – тип  $SmZrF_7$ ; o – конгруэнтные составы.

сти гомогенности имеются составы с конгруэнтным плавлением. Такие составы есть во всех пяти семействах:  $CaF_2-RF_3$ ,  $SrF_2-RF_3$ ,  $BaF_2-RF_3$ ,  $CdF_2-RF_3$  и  $PbF_2-RF_3$ . Координаты  $T-x$  (температура–содержание  $RF_3$ ) максимумов для разных семейств разные.

Флюоритовый тип структуры является очень “рыхлым”. Степень заполнения пространства в  $CaF_2 \sim 60\%$ , а для  $BaF_2$  она снижается до  $\sim 52\%$ . Семейства фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  основываются на разных матричных  $MF_2$ , различающихся по плотности упаковки. Полагаем, что “рыхлость” флюоритовых  $MF_2$  – главный фактор образования флюоритовых сильно нестехиометрических фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ , в которых плотность упаковки растет.

Плотность упаковки пропорциональна величине объема элементарной ячейки на один анион  $-V_F$ . Величины  $V_F$  выбраны для сравнения флюоритовых  $MF_2$  по степени термической стабилиза-

ции этого типа структуры нарушениями стехиометрии в фазах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

На рис. 11 показаны превышения  $\Delta T$  температур плавления максимумов ( $T_{max}$ ) над температурами плавления компонентов  $MF_2$  ( $T_{MF_2}$ ). Для каждого семейства фаз взято одно (максимальное) значение  $\Delta T$ .

С уменьшением плотности упаковки  $MF_2$  увеличивается эффект термической стабилизации флюоритовой структуры, максимально достигаемый для каждого из семейств флюоритовых нестехиометрических фаз. Четыре семейства фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  ( $M = Cd, Ca, Sr, Ba$ ) на рис. 11 объединяются плавной кривой. В пятом семействе фаз  $Pb_{1-x}R_xF_{2+x}$  эффект намного выше. Температура конгруэнтного плавления состава  $Pb_{0.58}Gd_{0.42}F_{2.42}$  выше температуры плавления  $PbF_2$  на  $208^\circ C$ . Для инконгруэнтно плавящегося состава  $Pb_{0.75}Nd_{0.25}F_{2.25}$  превышение достигает  $\Delta T = 260^\circ C$ .

Эффект стабилизации структуры флюорита в системах  $PbF_2-RF_3$  еще более поразителен, если нормировать его к температуре плавления  $PbF_2$  (самой низкой из флюоритовых  $MF_2$ ). На рис. 11 рядом с каждым  $MF_2$  в скобках приводятся величины максимальных превышений в процентах относительно температуры плавления соответствующего  $MF_2$ .

Температуры плавления фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  с  $M = Cd, Ca$  повышаются всего на  $\sim 1\%$ . На этом фоне повышение на 25% у конгруэнтного  $Pb_{0.58}Gd_{0.42}F_{2.42}$  и на 32% у инконгруэнтного  $Pb_{0.75}Nd_{0.25}F_{2.25}$  можно назвать экстрастабилизацией. Формально ее можно связать с наличием у свинца неподеленной электронной пары, поскольку такой особенности электронной структуры нет больше ни у одного из других  $M^{2+}$ . Механизм стабилизации флюоритовой структуры при образовании нестехиометрических фаз требует дальнейших исследований. Пока не удалось выявить структурных особенностей составов кристаллов с максимальными температурами плавления ни в одном из изученных концентрационных рядов  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ .

В нестехиометрических фазах  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  с  $M = Sr, Ba, Pb$  составы с конгруэнтным плавлением приближаются к ординате  $MF_2$  по мере увеличения атомного номера РЗЭ. Для  $M = Ca$  наблюдаются отклонения.

Большая роль эффекта термической стабилизации флюоритовых нестехиометрических фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  для фторидного материаловедения состоит в открывающейся возможности получать многокомпонентные кристаллы высокой однородности по составу и свойствам. Распад большинства флюоритовых фаз при понижении температуры заторможен.

**Нестехиометрические тисонитовые фазы**  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  образуются в 64-х системах из 80 (80%). Из них 35-ти фаз — твердые растворы на основе тисонитовых форм  $RF_3$  ( $R = La - Gd$ ), а 29 — бертоллидные фазы на основе “мнимых” тисонитовых модификаций  $RF_3$ .

Термическая стабилизация типа  $LaF_3$  введением в  $M^{2+}$  в  $RF_3$  выражается в образовании у 28-ми нестехиометрических фаз  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  максимумов на кривых плавкости (44%).

Тисонитовый тип структуры “исчезает” у компонентов  $RF_3$  ( $R = Tb-Lu, Y$ ) в результате морфотропного превращения [26, 27] (рис. 7, 10, типы 11–14). В двойных системах тисонитовую структуру сохраняют бертоллидные фазы, “отрывающиеся” от ординаты компонента  $RF_3$ . Таких нестехиометрических фаз выявлено 29. Эти фазы почти вдвое увеличивают число нестехиометрических тисонитовых фаз.

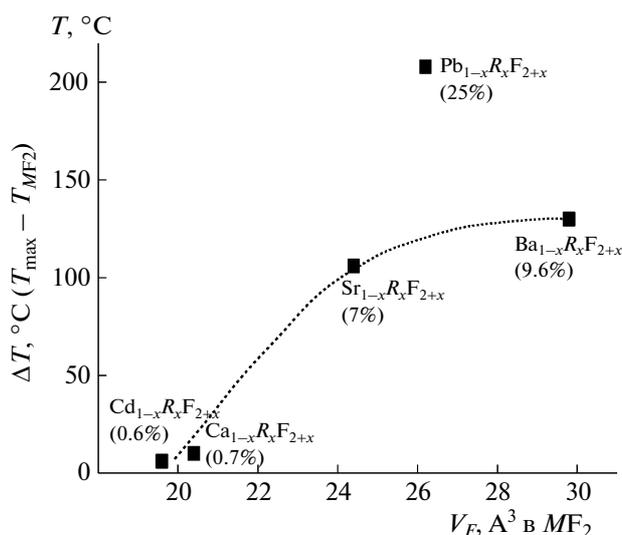


Рис. 11. Превышения  $\Delta T$  (максимальные) температур плавления нестехиометрических фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  над температурами плавления компонентов  $MF_2$  в зависимости от плотности упаковки последних ( $V_F, \text{Å}^3$ ).

Лучшую иллюстрацию сказанного о стабилизирующей роли сильных нарушений стехиометрии для структур типа флюорита и тисонита дают фазовые диаграммы 16-ти систем семейства  $SrF_2-RF_3$  [31, 32], рис. 12. Они же дают представление об объеме физико-химического эксперимента, стоящего за блок-диаграммами. Нестехиометрические фазы  $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  с тисонитовой структурой — основные в областях систем  $SrF_2-RF_3$ , примыкающих к  $RF_3$ . При замещениях  $R^{3+}$  на  $Sr^{2+}$  разница в зарядах компенсируется образованием анионных вакансий. Это ведет к увеличению “рыхлости” тисонитовых фаз.

Стабилизация тисонитовой структуры в фазах  $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$  вызвана слишком плотной упаковкой  $RF_3$  тисонитового типа. Объемы, приходящиеся на один ион фтора —  $V_F$ , для всех  $RF_3$ , кроме  $LaF_3$ ,  $< 18 \text{Å}^3$ . Эту величину рассчитали [33] как предел плотной упаковки анионов в ионных фторидах.

Таким образом, объемные изменения при образовании нестехиометрических фаз флюоритового и тисонитового типов структур в системах  $MF_2-RF_3$  различны по знаку. Их действие на устойчивость названных структурных типов одинаково из-за различия плотности упаковки в компонентах систем  $MF_2$  и  $RF_3$ . Изменения плотности упаковки (положительные при образовании флюоритовых и отрицательные для тисонитовых нестехиометрических фаз) с разных сторон стремятся к общему пределу, которым является (в первом приближении) объем, приходящийся на

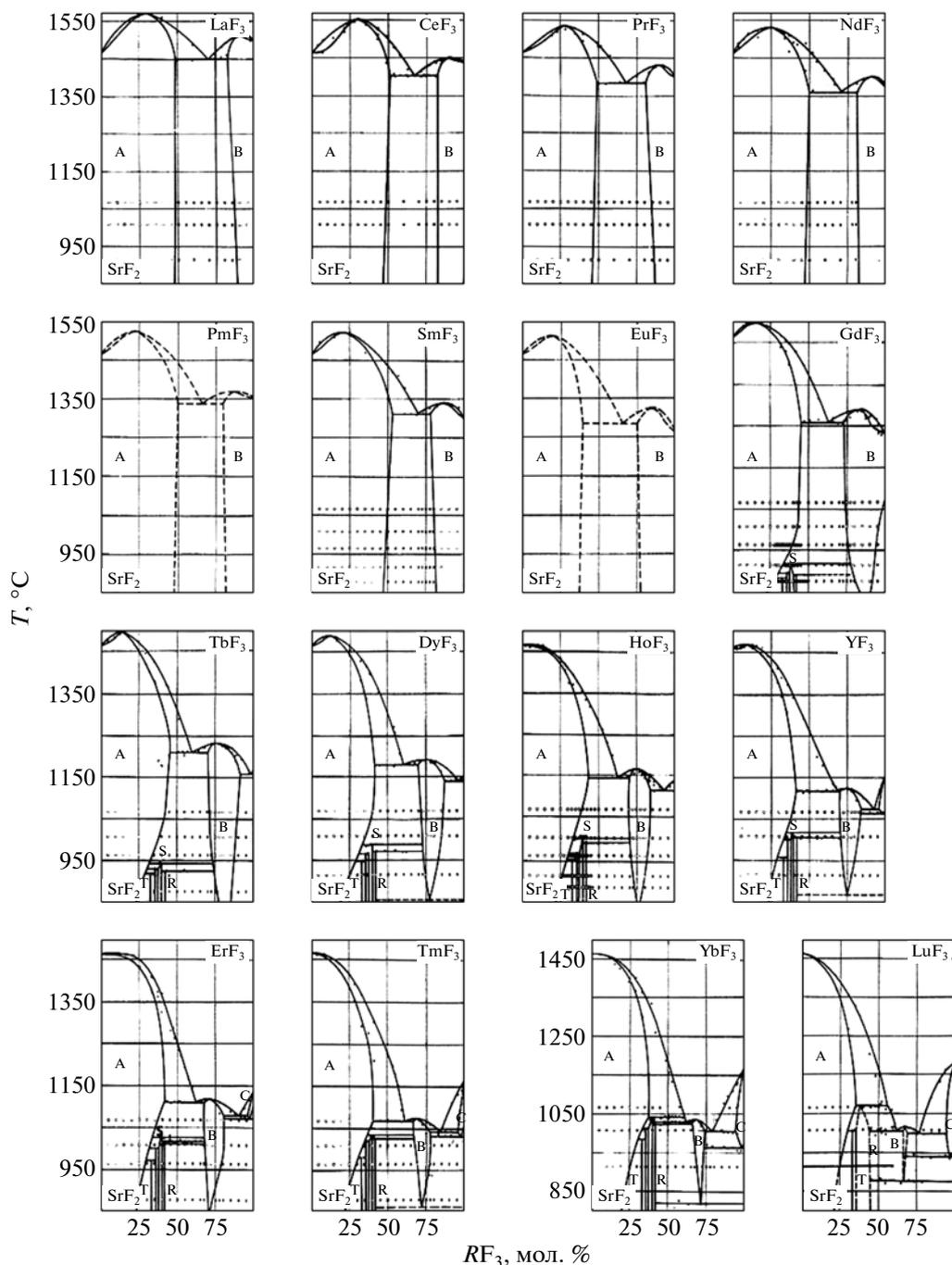


Рис. 12. Фазовые диаграммы систем  $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$  по [31, 32]. Обозначения фаз: А – нестехиометрические фазы типа флюорита; В – нестехиометрические фазы типа  $\text{LaF}_3$ ; Т, S, R – фазы с разными искажениями флюоритовой решетки. Точки – данные ДТА, кружки – данные составов систем, приведенных в равновесие отжигом и закаленных.

один ион фтора при плотной упаковке этих ионов ( $18\text{--}19 \text{ \AA}^3$ ).

**Основные типы нестехиометрических фаз в системах  $\text{MF}_2\text{--RF}_3$ .** Ведущими по численности являются фазы двух структурных типов:  $\text{CaF}_2$  (49%) и  $\text{LaF}_3$  (41%). Отношение числа нестехиометрических фаз этих структурных типов в массиве из

80-ти систем сильно отличается от аналогичного отношения по всем изученным системам  $\text{MF}_m\text{--RF}_n$  (50 и 25% соответственно). Доля нестехиометрических фаз со структурой  $\text{LaF}_3$  значительно возрастает. Причиной этого является стабилизация тисонитовой структуры с образованием бертоллидных фаз. Нестехиометрические фазы  $\text{R}_{1-y}\text{M}_y\text{F}_{3-y}$

со структурой типа  $\alpha\text{-UO}_3$  (15 фаз) при охлаждении распадаются.

Конгруэнтный характер плавления большинства нестехиометрических фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  и  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  в системах  $MF_2\text{--}RF_3$  позволяет получать двухкомпонентные кристаллы высокого качества. Усложнение химического состава с образованием сильно нестехиометрических фаз в системах  $MF_2\text{--}RF_3$  полностью оправдало себя как прием расширения ассортимента и управления свойствами фторидных многокомпонентных кристаллов.

### ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ

В общем случае двухкомпонентный расплав кристаллизуется инконгруэнтно. Это выражается в дифференциации компонентов по длине и поперечному сечению кристаллических булей. Неоднородность состава вызывает неоднородность свойств. Это проявляется в образовании так называемой ячеистой и других разновидностей субструктур. На рис. 13 показаны примеры ячеистой субструктуры. В ЛФМ изучены ее морфология, связь с фазовой диаграммой, характеристиками расплава, условиями кристаллизации и другими параметрами [34–36]. Предложены способы подавления неоднородностей. Однако все приемы недостаточны для получения кристалла сложного состава с необходимой однородностью.

Исключением для получения однородных нестехиометрических кристаллов оказался эффект термической стабилизации структурных типов флюорита и тисонита ( $\text{LaF}_3$ ) гетеровалентными изоморфными замещениями. У большинства нестехиометрических фаз есть аномалии (максимумы) на кривых плавкости. На рис. 10 можно видеть, что максимумы (обозначены кружками) могут наблюдаться в системах, принадлежащих типам 7, 9–17, т.е. большинству типов. Использование таких составов с конгруэнтным плавлением для роста совершенных кристаллов требует их уточнения. Метод ДТА из-за часто пологой формы кривых плавкости не всегда пригоден.

При распространенности термической стабилизации структурных типов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{LaF}_3$  в системах  $MF_m\text{--}RF_n$  ее причины не выяснены. Основное предположение – связь максимумов с химическими взаимодействиями и образованием нестехиометрических фаз. Оно имеет статистическое подтверждение: из ~5000 изученных фазовых диаграмм солевых систем все без исключения максимумы независимо от химического класса базового соединения принадлежат нестехиометрическим фазам [37]. Однако этот признак не является необходимым для нестехиометрической фазы.

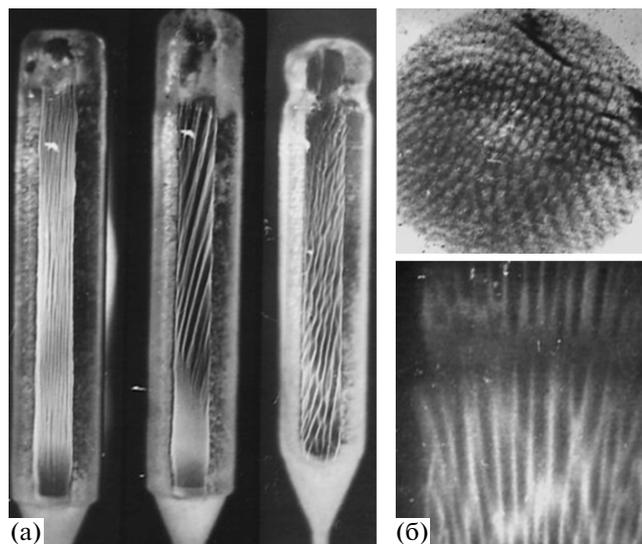
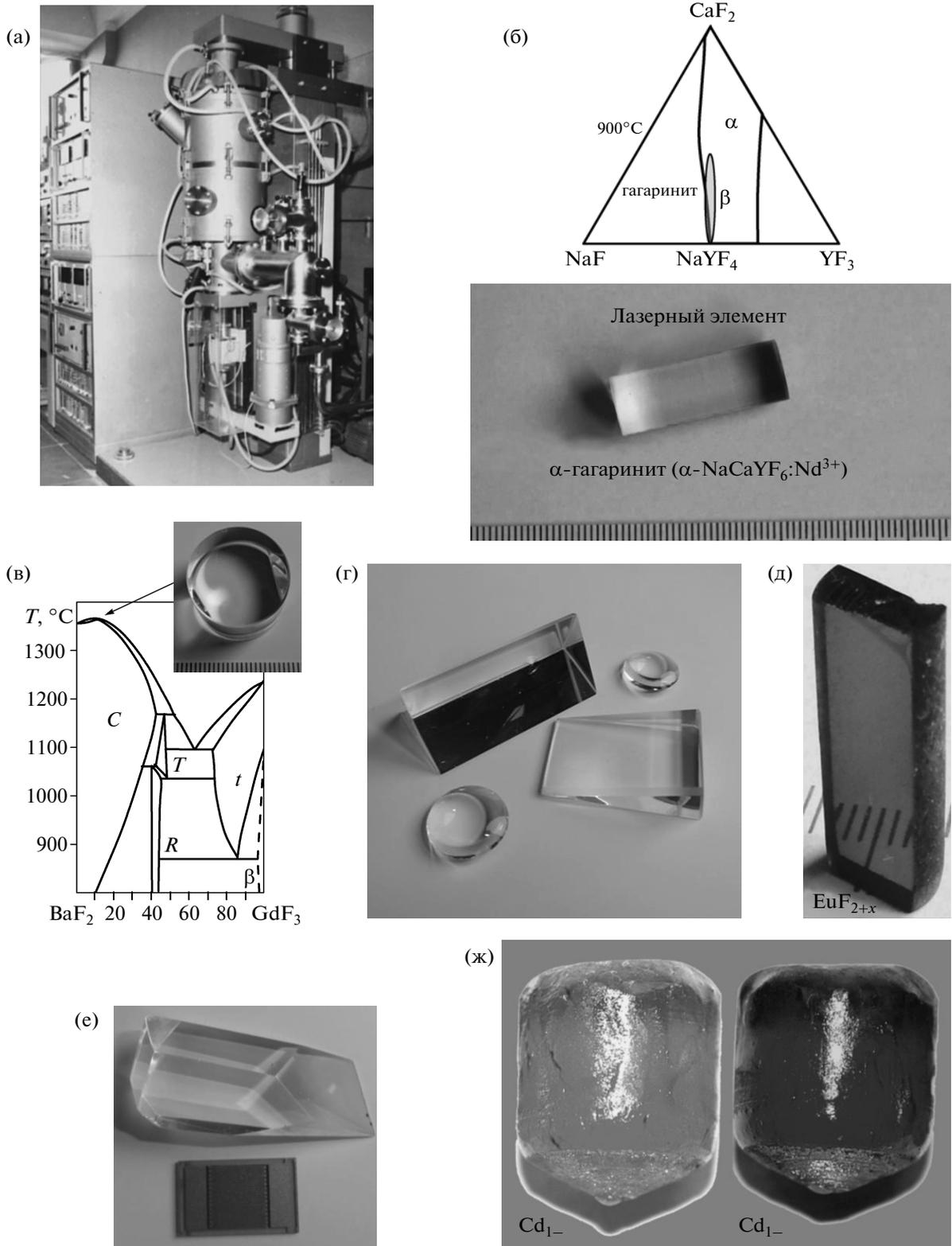


Рис. 13. Ячеистая субструктура в кристаллах: а –  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  [34–36] и б –  $\text{Ca}_{0,98}\text{Sc}_{0,02}\text{F}_{2,02}$  (данные В.В. Карелина, автораддиография на изотопе Sc, поперечный и продольный срезы, позитивное изображение).

### НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ – МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ФТОРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

В этом разделе приведены восемь характеристик полученных в ИК РАН монокристаллов нестехиометрических фторидов, делающих их перспективными материалами с улучшенными, а иногда и принципиально новыми свойствами, отличающимися от однокомпонентных прототипов. Этим перечнем не исчерпываются все изучавшиеся свойства. Более подробные данные о свойствах нестехиометрических фторидов даны в [3]. Высокая химическая агрессивность расплавов фторидов и реакция с парами воды (пирогидролиз) потребовали разработки ростовой техники с возможностью вести рост кристаллов в активных фторирующих атмосферах продуктов пиролиза тетрафторэтилена и  $\text{CF}_4$ . Созданная совместно с СКБ ИК РАН кристаллизационная установка КРФ-1 показана на рис. 14а. В ней могут быть реализованы оба метода вертикальной направленной кристаллизации – Стокбаггера и Бриджмена. Исследования температурных полей в этой установке выполнены в [38].

**Низкопороговые лазеры и ир-конверторы.** Нестехиометричность флюоритовых кристаллов  $\text{Ca}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  и аналогичных фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  приводит к неоднородному уширению спектральных линий поглощения активаторных ионов ( $\text{Nd}^{3+}$  и др.) [39]. Следствием нарушений стехиометрии стали низкий порог возбуждения генерации и оптическая многоцентровость кристаллов. Фториды как лазеры непригодны из-за низких порогов



**Рис. 14.** Ростовая установка, кристаллы  $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$  и соответствующие фазовые диаграммы систем: а – установка КРФ-1; б – лазерный кристалл  $\alpha$ -гадаринит; в – сцинтиллятор  $\text{Ba}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{F}_{2.1}\text{:Ce}^{3+}$  и система  $\text{BaF}_2$  –  $\text{GdF}_3$ ; г – кристаллы конструктивных оптических материалов; д – селективный фильтр на кристалле  $\text{Eu}_{0.916}^{2+}\text{Eu}_{0.084}^{3+}\text{F}_{2.084}$ ; е – ограниченный кристалл твердого электролита  $\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{F}_{2.95}$  и пленочный сенсорный элемент с нагревателем; ж – фоторефрактивные кристаллы  $\text{Cd}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  с  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{In}^{1+}$ .

разрушения, связанных с плохой теплопроводностью — следствием нестехиометрии [40].

Более перспективны многокомпонентные фторидные кристаллы (нестехиометрические и стехиометрические) для преобразования ИК-излучения в видимый свет (*ир*-конверторы). В ИК РАН получено ~20 фторидных лазеров и ~10 *ир*-конверторов на основе открытых нами соединений  $BaR_2F_8$  ( $R = Y, Dy-Lu$ ) [41–43]. Кристалл  $\alpha$ -гагаринита (одного из первых фторидных многокомпонентных лазеров [44]) и область его существования в системе  $NaF - CaF_2 - YF_3$  приведены на рис. 14б.

**Сцинтилляторы нового поколения.** Физика высоких энергий потребовала нового поколения сцинтилляторов (“быстрых”, “тяжелых” и радиационно стойких). По нашему банку данных о фторидных двухкомпонентных материалах выбраны фазы, удовлетворяющие требованиям: плотность  $>5.5$  г/см<sup>3</sup>; конгруэнтное плавление; высокая радиационная стойкость; короткие времена высвечивания  $\tau$ .

Получены 270 кристаллов, для которых изучены  $\tau$ , световыход, радиационная устойчивость. Предложены приемы увеличения световыхода при сохранении коротких  $\tau$  [45], улучшение спектральных характеристик быстрого сцинтиллятора на основе  $BaF_2$  (подавление медленной компоненты) [46–48], увеличения радиационной устойчивости путем усложнения состава и др. Из трех типов фаз в системах  $MF_m - RF_n$  (изовалентных  $M_{1-x}M'_x F_m$  и гетеровалентных  $M_{1-x}R_x F_{m(1-x)+nx}$  твердых растворов и химических соединений  $pMF_m \times qRF_n$ ) наиболее многочисленными и поглощающими являются нестехиометрические фазы.

Итоги поиска фторидных сцинтилляторов нового поколения изложены в [49]. Кристалл  $Ba_{0.9}Gd_{0.1}F_{2.1} : Ce^{3+}$  с конгруэнтным плавлением, на котором наблюдалось увеличение световыхода [45], и фазовая диаграмма системы  $BaF_2 - GdF_3$  [24] приведены на рис. 14в.

**Нестехиометрические кристаллы  $M_{1-x}R_x F_{2+x}$  как конструкционные оптические материалы с улучшенными механическими свойствами.** Использование кристаллов  $CaF_2$  и  $BaF_2$  для конструкционной оптики лимитируется их совершенной спайностью и низкой твердостью. Увеличение твердости нестехиометрических кристаллов  $M_{1-x}R_x F_{2+x}$  качественно обнаружилось при их истирании в [1]. Количественные данные получены для некоторых составов  $Ba_{1-x}R_x F_{2+x}$  [50] и  $Sr_{1-x}R_x F_{2+x}$  [51]. Максимальный эффект наблюдался для кристаллов  $Ca_{1-x}La_x F_{2+x}$ . Их твердость достигает 900 кг/мм<sup>2</sup>, превышая в 5 раз твердость  $CaF_2$  (180 кг/мм<sup>2</sup>). Для некоторых кристаллов отмечено ухудшение совершенной флюоритовой спайности (эффект практически не изучен).

Увеличение твердости и ухудшение спайности флюоритовых нестехиометрических кристаллов при сохранении ими низкой дисперсии показателя преломления в видимой области, высокой прозрачности в ВУФ-, УФ- и среднем ИК-диапазонах, характерной для однокомпонентных прототипов  $MF_2$ , делает их перспективной заменой последним в случаях, диктуемых условиями эксплуатации. Оптические элементы из кристаллов  $Ca_{0.9}Y_{0.1}F_{2.1}$  показаны на рис. 14г. Получение монокристаллов флюоритовых фаз в системах  $MF_2 - RF_3$  описано в [52].

**Нестехиометрические кристаллы  $M_{1-x}R_x F_{2+x}$  как селективные фильтры.** Это направление использования кристаллов нестехиометрических фторидов основано на их высокой прозрачности в сочетании с изоморфной емкостью по отношению к большому числу ионов, активно поглощающих излучение в разных диапазонах спектра [53]. На рис. 14д показан один из таких кристаллов на основе флюоритового дифторида европия —  $Eu_{0.916}^{2+}Eu_{0.084}^{3+}F_{2.084}$  — селективный фильтр в оптическом диапазоне.

**Нестехиометрия и суперионный транспорт.** Фториды с флюоритовой структурой ( $CaF_2, SrF_2, BaF_2, CdF_2, PbF_2$ ) являются диэлектриками. Нарушения стехиометрии введением  $R^{3+}$  сопровождаются ростом проводимости на 8–10 порядков. Это явление обнаружено одновременно и независимо в США и ИК РАН совместно с Институтом физики Словацкой АН в начале 70-х. С тех пор ИК РАН систематически исследует связь суперионной проводимости флюоритовых и тисонитовых нестехиометрических кристаллов с их дефектной структурой.

Суперионная проводимость тисонитовых фаз использована для создания коммерческого химического сенсора на фтор в газах и твердотельного электрохимического генератора фтора для его калибровки (совместная разработка НПО Химавтоматика и ИК РАН) [54, 55].

Использование фторпроводящих твердых электролитов для электрохимических устройств рассмотрено в [56]. На рис. 14е приводится фотография ограненного кристалла одного из самых проводящих твердых электролитов с тисонитовой структурой  $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$  ( $\sigma = 2 \times 10^{-2}$  См/см при 500 К). Рядом с ним показан пленочный сенсорный элемент с платиновым нагревателем на сапфировой подложке.

**Нестехиометрические фоторефрактивные оптические среды** на основе  $CdF_2$ , содержащего гетеровалентные примесные ионы  $In^{3+}$  и  $Ga^{3+}$ , открыты [57, 58] и запатентованы как материалы с гигантским фоторефрактивным эффектом [59], связанным с изменением валентности примесей до  $R^{1+}$  восстановлением в парах металла. Фоторе-

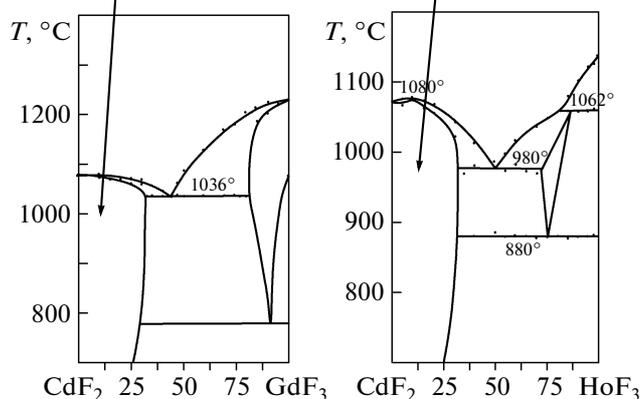
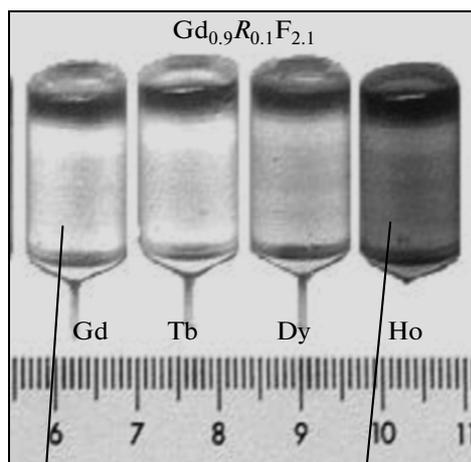
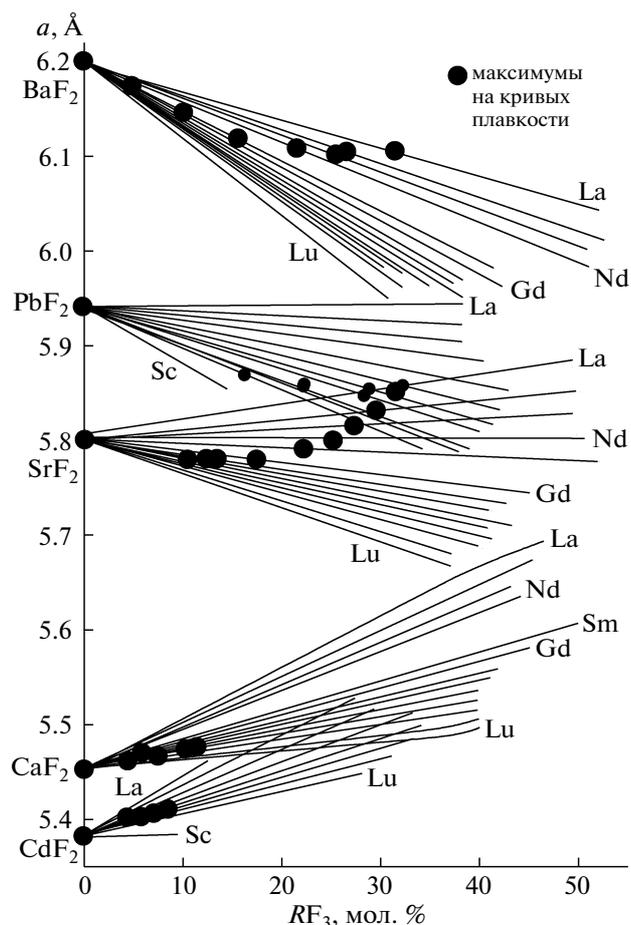


Рис. 15. Кристаллы  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  как подложки и пленки с переменным параметром решетки (а); кристаллы  $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) рабочих тел магнитных холодильников криогенного диапазона ( $< 20 K$ ) (б).

фрагментные свойства улучшаются у нестехиометрической матрицы  $Cd_{1-x}Y_xF_{2+x}$ . Перспективным направлением использования таких материалов считается голографическая запись в реальном масштабе времени и устройства коррекции изображений. Кристаллы с  $In^{3+}$  и  $In^{1+}$  показаны на рис. 14ж.

**Нестехиометрические подложки и пленки  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  с регулируемыми параметрами решетки.** Кристаллы  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  образуются на основе  $MF_2$  с различающимися параметрами решетки  $a$ . Полного изоморфизма всех  $M^{2+}$  между собой в структуре  $CaF_2$  нет. Но их изоструктурность флюориту позволяет подбирать составы фаз  $M_{1-x}M'_xF_2$  и  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  (и более сложных) с любым значением  $a$  в интервале 5.39–6.20 Å.

В этом интервале находятся  $a$  многих полупроводников, кристаллизующихся в кубической сингонии. К ним относятся алмазоподобные полупроводники IV группы (Si, Ge) и некоторые соединения  $A_3B_5$ ,  $A_2B_6$  и  $A_4B_6$  (кубические типа сфалерита и NaCl). Пленочные полупроводниковые

элементы и гетероструктуры с их использованием нуждаются в изолирующих материалах с заданным параметром решетки. Ранее было предложено использовать подложки на основе кристаллов  $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$  для полупроводника  $Pb(Se, Te)$  [60]. На рис. 15а приведены концентрационные зависимости параметров решетки  $a$  флюоритовых нестехиометрических фаз  $M_{1-x}R_xF_{2+x}$  для пяти семейств фаз на основе разных  $MF_2$ . Квадратами и черными кружками обозначены конгруэнтно плавящиеся составы, для которых возможно получение однородных кристаллов.

**Рабочие тела магнитных холодильников криогенного диапазона.** На рис. 15б показаны кристаллы  $Cd_{0.9}R_{0.1}F_{2.1}$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho$ ) [61] и фазовые диаграммы систем  $CdF_2$ – $GdF_3$  (тип 10 фаза  $L$ ) и  $CdF_2$ – $HoF_3$  (тип 11 фаза  $L$ ) по [62]. На этих кристаллах [63] исследован магнитокалорический эффект. Расчет изменения энтропии (магнитные поля 1 и 5 Тл) дал величины того же порядка, что и у лучших оксидных материалов  $Gd_3Ga_5O_{12}$  и  $Dy_3Al_5O_{12}$  для магнитных холодильников для тем-

ператур  $< 20$  К. Следует отметить, что во фторидных нестехиометрических кристаллах концентрация РЗЭ может быть многократно увеличена, от 67 мол. %  $RF_3$  (тип 7, фаза  $F$  и тип 11, фаза  $L$ , рис. 10), достигая в пределе составов чистых  $RF_3$  (тип 10, фаза  $L$ , рис. 10).

Этими областями использования кристаллов нестехиометрических фторидов не ограничиваются их возможности как новых материалов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Краткий очерк по проявлениям нестехиометрии в обширном и практически важном химическом классе неорганических фторидов построен по принципу перехода от общего состояния проблемы к частному. Собраны наши и литературные данные об образовании нестехиометрических фаз в бинарных системах из 75-ти фторидов независимо от изученности их фазовых диаграмм. Для 20-ти из них нет информации о взаимодействиях в системах. Нестехиометрические фазы есть в системах из 55-ти фторидов:

**Li, Na, Ag, K, Rb, Cs<sup>1+</sup>;**

**Fe, Co, Mn, Ni, Mg, Zn, Cr<sup>2+</sup>;**

**Cd, Ca, Hg, Yb, Eu, Sr, Sm, Pb, Ba<sup>2+</sup>;**

**Al, Fe, Cr, Ga, V, Ti, Sc, Sb<sup>3+</sup>;**

**In, Tl, Lu, Yb, Tm, Er, Y, Ho, U, Dy, Tb,**

**Gd, Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La, Bi<sup>3+</sup>;**

**Ti, Sn, Hf, Zr, U, Th<sup>4+</sup>.**

Жирным шрифтом выделены 27 элементов, фториды которых наиболее интересны для материаловедения. При разнице валентностей 2 ( $MF-RF_3$  и  $MF_2-RF_4$ ) образуются “срединные” нестехиометрические фазы. В результате в системах из 55-ти фторидов преобладают двухкомпонентные фазы типа  $CaF_2$  (50% от всех фаз) и  $LaF_3$  (25%). Для компонентов эта численность составляет 9 и 8% соответственно.

Задача получения нестехиометрических кристаллов, представляющих практический интерес, сократила круг компонентов до 34-х фторидов (для лазеров – 27). Для этих систем была выполнена программа ИК РАН по изучению фазовых диаграмм. Из 27-ми фторидов образуется 351 система  $MF_m-RF_n$ . Было изучено более двухсот систем. Для значительного числа систем с фторидами РЗЭ координаты особых точек (эвтектик, перитектик, максимумов на кривых плавкости, пределов растворимости и др.) рассчитываются интерполяцией по ряду РЗЭ с точностью, сопоставимой с методом ДТА. Можно говорить о получении полной информации о нестехиометрии в

системах из 27-ми фторидов, включая фазовые диаграммы.

Вершиной проявления нестехиометрии оказались 80 систем  $MF_2-RF_3$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$ ). Для всех (кроме  $R = Pm, Sm, Eu$ ) получены фазовые диаграммы. Доминирование флюоритовых (49%) и тисонитовых (41%) нестехиометрических фаз выражено еще ярче. Причина – стабилизация этих типов структуры гетеровалентными замещениями. Составы с нарушением стехиометрии (максимальные области гомогенности всех фаз или суммарная степень нестехиометрии) охватывают около 70 мол. %.

Полная физико-химическая изученность проявлений нестехиометрии в этом ограниченном, но наиболее важном круге систем – основа для решения фундаментальных проблем сильной нестехиометрии в ионных кристаллах и база материаловедения многокомпонентных фторидов. Неорганические фториды как модельные объекты для изучения нестехиометрии имеют ряд преимуществ перед другими химическими классами соединений. К ним относятся: изученность фазовых диаграмм, легкость получения равновесных состояний, высокая степень нарушений стехиометрии, возможность роста монокристаллов для исследований дефектной структуры и свойств и др. Прозрачность от УФ- до ИК-диапазона позволяет применять к изучению нестехиометрических фторидов арсенал оптических методик. Нарушения стехиометрии часто сопровождаются столь радикальными изменениями свойств, что нестехиометрические фториды являются новыми веществами, отличающимися от однокомпонентных прототипов. Основные (на сегодняшний день) направления практического использования свойств кристаллов нестехиометрических фторидов не исчерпывают их возможности.

Автор выражает признательность коллегам по исследованиям сильной нестехиометрии в неорганических фторидах, с которыми выпало счастье работать многие годы. Автор не рискует перечислять фамилии коллег, опасаясь кого-то забыть и тем незаслуженно обидеть. Полный список соавторов этих исследований и организаций, с которыми автор сотрудничал, приведен во втором томе монографии [3].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев Б.П.* Автореферат “Нестехиометрия в системах из фторидов щелочноземельных и редкоземельных элементов”, Дис. ... д-ра хим. наук. М.: Ин-т кристаллографии РАН, 1978. 48 с.
2. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part I. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 2000. 520 p.

3. *Sobolev B.P.* The Rare Earth Trifluorides. Part II. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 2001. 460 p.
4. *Гусев А.И.* Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле. М.: Физматлит, 2007. 856 с.
5. *Соболев Б.П.* Нестехиометрия в неорганических фторидах, Вторая школа молодых ученых по физике наноструктурированных и кристаллических материалов. 19–21 мая 2011 г. Конспекты лекций и тез. докл. Нижний Новгород: НГУ, 2011. С. 18.
6. *Третьяков Ю.Д.* Химия нестехиометрических оксидов. М.: Изд-во МГУ, 1974. 364 с.
7. *Goldschmidt V.M., Barth T., Lunde G., Zachariasen W.* // Skrift Norske Vid. Acad. Oslo. I. Mat.-Nat. Klasse. 1926. В. 1. № 2. С. 1.
8. *Fedorov P.P.* // Russ. J. Inorgan. Chem. 2000. V. 45. Suppl. 3. P. 268.
9. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1940. 420 с.
10. *Ария С.М., Морозова М.П.* // Журн. общ. химии. 1958. Т. 28. С. 2647.
11. *Hill T.L.* Thermodynamics of Small Systems. New York: Benjamin, 1963. 200 p.
12. *Anderson J.S.* Problems of Nonstoichiometry / Ed. Rabenau. Amsterdam; London: North – Holland Publ. Company, 1970. 270 p.
13. *Willis T.M.* // J. Physique. 1964. V. 25. № 5. P. 431.
14. *Vogt T.* // Neues J. Mineral. 1914. В. 2. № 1. С. 9.
15. *Vogt T.* // Zbl. Mineral. 1911. В. 15. С. 373.
16. *Anderson J.S.* // Proc. Roy. Soc. 1946. V. 185. № 10. P. 68.
17. *Соболев Б.П.* // Журн. Всесоюз. хим. о-ва. 1991. Т. 36. № 6. С. 726.
18. *Sobolev B.P.* // Butill. Soc. Cat. Cien. 1991. V. 12. № 2. P. 275.
19. *Соболев Б.П.* // Кристаллы. Рост, структура, свойства, М.: Наука, 1993. С. 167.
20. *Соболев Б.П.* // Рост кристаллов. М.: Наука, 1990. Т. 18. С. 233.
21. *Соболев Б.П., Федоров П.П.* // Журн. неорганич. материалы. 1993. Т. 29. № 4. С. 458.
22. *Shannon R.D.* // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. № 5. P. 751.
23. *Ферсман А.Е.* Геохимия. Ленинград: Госхимиздат, 1939. 502 с.
24. *Sobolev B.P., Tkachenko N.L.* // J. Less-Common Met. 1982. V. 85. № 2. P. 155.
25. *Sobolev B.P.* // Crystallography Reports. 2002. V. 47. Suppl.1. P. 63.
26. *Sobolev B.P., Fedorov P.P., Steinberg D.V. et al.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 191.
27. *Sobolev B.P., Fedorov P.P., Seiranian K.B., Tkachenko N.L.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 2. P. 201.
28. *Spedding F.H., Henderson D.C.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 6. P. 2476.
29. *Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 4. P. 1578.
30. *Greis O., Cader M.S.R.* // Thermochim. Acta. 1985. V. 87. № 1. P. 145.
31. *Sobolev B.P., Seiranian K.B.* // J. Solid State Chem. 1981. V. 39. № 2. P. 17.
32. *Sobolev B.P., Seiranian K.B., Garashina L.S., Fedorov P.P.* // J. Solid State Chem. 1979. V. 28. № 1. P. 51.
33. *Zachariasen W.H.* // Acta Cryst. 1948. V. 1. № 5. P. 265.
34. *Туркина Т.М., Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 1. С. 146.
35. *Федоров П.П., Туркина В.А., Мелешина В.А., Соболев Б.П.* // Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 17. С. 198.
36. *Fedorov P.P., Turkina T.M., Meleshina V.A., Sobolev B.P.* // Proc. Indian Natn. Sci. Acad. Printed in India. A. 1989. V. 57. № 2. P. 205.
37. *Федоров П.П., Соболев Б.П.* // Журн. неорганич. химии. 1979. Т. 24. № 4. С. 1038.
38. *Дешко В.И., Жмурова З.И., Калениченко С.Г. и др.* // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 547.
39. *Bagdasarov Kh.S., Voron'ko Yu.K., Kaminskii A.A., Osiko V.V.* // Phys. Status Solidi. 1965. V. 12. № 2. P. 905.
40. *Каминский А.А.* Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
41. *Соболев Б.П., Ипполитов Е.Г., Жигарновский Б. М., Гарашина Л.С.* // Изв. АН СССР Неорганич. материалы. 1965. Т. 1. № 3. С. 362.
42. *Каминский А.А., Соболев Б.П.* // Изв. АН СССР Неорганич. материалы. 1983. Т. 19. № 11. С. 1947.
43. *Каминский А.А., Антипенко Б.М.* Многоуровневые функциональные схемы кристаллических лазеров. М.: Наука, 1989. 261 с.
44. *Багдасаров Х.С., Каминский А.А., Ланскер Я.Э., Соболев Б.П.* // Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 5. № 7. С. 220.
45. *Kobayashi M., Ishii M., Sobolev B.P. et al.* // Nucl. Instrum. Methods A. 1999. V. 421. P. 180.
46. *Вахидов Ш.А., Тавицунский Г.А., Рустамов Я. и др.* // ЖТФ. 1979. Т. 49. № 9. С. 1943.
47. *Валбис Я.А., Соболев Б.П., Кривандина Е.А. и др.* Монокристаллический сцинтиллятор. Авт. свид. № 1508780. 15.05.1989.
48. *Sobolev B.P., Krivandina E.A., Derenzo S.E. et al.* Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1994. V. 348. P. 277.
49. *Sobolev B.P.* Multicomponent Crystals based on Heavy Metal Fluorides for Radiation Detectors / Ed. Institut d'Estudis Catalans. Barcelona. Spain. 1994. 265 p.
50. *Соболев Б.П., Карелин В.В., Жмурова З.И. и др.* Оптический материал для инфракрасной техники. Авт. свид. № 1603855. 1.07.1990.
51. *Грязнов М.Ю., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н. и др.* // Кристаллография. 2011. Т. 56. № 6. С. 1169.
52. *Соболев Б.П., Жмурова З.И., Карелин В.В. и др.* // Рост кристаллов. М.: Наука, 1988. Т. 16. С. 58.
53. *Соболев Б.П., Туркина Т.М., Сорокин Н.И. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 702.
54. *Sudakova E.F., Alksnis E.Ya., Perlovskii R.S. et al.* // Sympos. Solid State Ionics. Nov 30–Dec 4 1992. Boston. Section U-6.5. P. 160.
55. *Сорокин Н.И., Судакова Е.Ф., Кривандина Е.А., Соболев Б.П.* // Электрохимия. 1999. Т. 35. № 2. С. 239.

56. *Сорокин Н.И., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 5. С. 870.
57. *Ryskin A.I., Shcheulin A.S., Koziarska B. et al.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 67(1). P. 31.
58. *Linke R.A., Shcheulin A.S., Ryskin A.I. et al.* // Appl. Phys. B. Lasers and Optics. 2001. V. 72. P. 677.
59. *Соболев Б.П., Федоров Б.П., Бучинская И.И. и др.* Материал для оптической записи информации. Патент №. 2161337. Приоритет 08. 09. 1999. зарег. 27 декабря 2000.
60. *Аленберг В.Б., Дрозд И.А., Изотова О.Е. и др.* Материал подложек для полупроводниковых эпитаксиальных пленок. Авт. свид. № 699965. 27.07.1979.
61. *Бучинская И.И., Рыжова Е.А., Марычев М.О., Соболев Б.П.* // Кристаллография. 2004. Т. 49. № 3. С. 566.
62. *Федоров П.П., Саттарова М.А., Жмурова З.И. и др.* // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 1. С. 194.
63. *Fernandez A., Bohigas X., Tejada J., Sulyanova E.A. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 105. P. 62.