

Корреляция между величинами фтор-ионной проводимости кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (тип CaF_2) и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (тип LaF_3) в системах SrF_2-RF_3 ($R = La-Nd$)

© Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия

E-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в Редакцию 5 июня 2019 г.

В окончательной редакции 5 июня 2019 г.

Принята к публикации 17 июня 2019 г.

Обнаружена корреляция „логарифм проводимости — состав“ $\lg \sigma_{dc}(x) = ax + b$ для сильно нестехиометрических флюоритовых $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (x — мольная доля RF_3 , $0.15 \leq x \leq 0.47$) и тисонитовых $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (y — мольная доля SrF_2 , $y = 1 - x$, $0.85 \leq x \leq 0.97$) фаз в системах $SrF_2 - RF_3$ ($R = La, Ce, Pr, Nd$). Величина проводимости σ_{dc} эвтектического композита $70LaF_3 + 30SrF_2$ (mol.%) хорошо укладывается на зависимость $\lg \sigma_{dc}(x)$ для нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$.

Ключевые слова: фториды, монокристаллы, редкоземельные элементы, ионная проводимость, суперионные проводники.

DOI: 10.21883/FTT.2019.11.48409.368

1. Введение

Нестехиометрия, вызванная гетеровалентными замещениями катионов M^{m+} на R^{n+} ($m \neq n$) — широко распространенное явление в бинарных системах $MF_m - RF_n$ ($m < n \leq 4$), образованных фторидами 27 металлов [1]. Нестехиометрические фазы $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$ используются во многих научных и практических областях [2,3]. Они кристаллизуются в двух доминирующих типах структуры. Тип флюорита (CaF_2) и тисонита (LaF_3) имеют соответственно 50% и 25% от всех найденных нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$. Нестехиометрические фазы, принадлежащие к этим структурным типам, обладают максимальными (среди фаз других типов структуры) величинами фтор-ионной проводимости в системах $MF_m - RF_n$ [4,5].

Из общего числа 200 изученных систем $MF_m - RF_n$ выделяются 48 систем $MF_2 - RF_3$, образованных фторидами трех щелочноземельных ($M = Ca, Sr, Ba$) и 16 редкоземельных ($R = Y, La-Lu$, без Sc) элементов. В них образуются 48 нестехиометрических двухкомпонентных фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (тип CaF_2) и 42 фазы $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ (тип LaF_3). Эти нестехиометрические фазы могут быть получены в виде монокристаллов из расплава. Характерной аномалией плавления этих фаз являются максимумы на кривых плавкости: 31 флюоритовый и 30 тисонитовых составов плавятся конгруэнтно. Указанный топологический признак фазовой диаграммы является достаточным для появления нестехиометрии в бинарных системах и высокой ионной проводимости фазы с такой аномалией [6]. Кристаллы всех изученных фаз $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ обладают ионной проводимостью σ_{dc} (dc — direct current) по фтору [5,7–9]. Часть их с высокими

значениями σ_{dc} являются перспективными твердыми электролитами для фтор-ионных источников тока, газовых и жидкостных сенсоров на фтор [4,5,10–14].

До сих пор в научной литературе при обсуждении ион-проводящих свойств нестехиометрических фаз $M_{1-x}R_xF_{m(1-x)+nx}$ сравнивались величины σ_{dc} кристаллов разного качественного и количественного состава в рамках одного структурного типа — флюорита (CaF_2) или тисонита (LaF_3). В результате оказалось упущено сравнение ионной проводимости нестехиометрических фаз разных типов структур в индивидуальных системах $MF_2 - RF_3$ с одинаковым качественным катионным составом (M, R).

Разделение фтор-ионных проводников по структурному признаку оправдано, когда нужно выбрать из многих изоструктурных кристаллов наиболее проводящие [4,5]. Сравнительное исследование явления нестехиометрии как причины фтор-ионной проводимости флюоритовых $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонитовых $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ кристаллов в бинарных системах $MF_2 - RF_3$ требует изучения этого свойства для всего интервала составов каждой из систем. Это — подход физико-химического анализа, изучающего „изменения свойств при последовательном изменении состава равновесных систем“ [15]. Ионная проводимость — свойство, последовательно меняющееся с составом каждой нестехиометрической фазы (в области ее гомогенности) в каждой системе в интервале от 0 до 100 mol.% второго компонента. Следует отметить, что проводимость (электронная) металлических сплавов была одним из первых их свойств, изучавшихся основателем физико-химического анализа Н.С. Курнаковым.

Выбор четырех эвтектических систем $SrF_2 - RF_3$ с R — редкоземельными элементами (РЗЭ) La, Ce, Pr

Таблица 1. Области растворимости (x_{sol}), координаты максимумов на кривых плавкости (x_{max} , t_{max}), составы и проводимость наиболее проводящих кристаллов (x_{σ} , $\sigma_{500 K}$) нестехиометрических флюоритовых фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$

Фазы	Растворимость [19]			Ионная проводимость [27–30]	
	x_{sol}	x_{max}	t_{max} , °C	x_{σ}	$\sigma_{500 K}$, S/cm
$Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$	0–0.49	0.31	1570	0.47	$5.9 \cdot 10^{-4}$
$Sr_{1-x}Ce_xF_{2+x}$	0–0.50	0.29	1552	0.36	$6.2 \cdot 10^{-4}$
$Sr_{1-x}Pr_xF_{2+x}$	0–0.49	0.27	1536	0.32	$3.9 \cdot 10^{-4}$
$Sr_{1-x}Nd_xF_{2+x}$	0–0.50	0.25	1525	0.40	$5.1 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2. Области растворимости (x_{sol}), координаты максимумов на кривых плавкости (x_{max} , t_{max}), составы и проводимость наиболее проводящих кристаллов (x_{σ} , $\sigma_{500 K}$) нестехиометрических тисонитовых фаз $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($x = 1 - y$)

Фазы	Растворимость [19,20]			Ионная проводимость [31–35]	
	x_{sol}	x_{max}	t_{max} , °C	x_{σ}	$\sigma_{500 K}$, S/cm
$La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$	0.83–1	0.927	1512	0.95	$1.6 \cdot 10^{-2}$
$Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$	0.82–1	0.907	1450	0.924	$3.6 \cdot 10^{-2}$
$Pr_{1-y}Sr_yF_{3-y}$	0.81–1	0.878	1434	0.895	$2.6 \cdot 10^{-2}$
$Nd_{1-y}Sr_yF_{3-y}$	0.81–1	0.859	1402	0.976	$2.4 \cdot 10^{-2}$

и Nd для сравнительного анализа σ_{dc} -характеристик нестехиометрических флюоритовых $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонитовых $R_{1-y}M_yF_{3-y}$ фаз (изучены нами ранее) основан на ряде их признаков, делающих их модельными для систем MF_2-RF_3 .

К таким признакам можно отнести: 1) простейший тип систем — эвтектический; 2) простейший фазовый состав (гетеровалентные твердые растворы на основе компонентов), максимальный охват нестехиометрией составов систем с $R = La-Nd$ (суммарно для двух фаз составляет 66–69 mol.% RF_3); 3) максимальные температуры плавления компонентов (среди всех MF_m и RF_n); 4) наличие максимумов на кривых плавкости всех 8 нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$, $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ и возможность роста кристаллов этих фаз из расплава; 5) максимальные растворимости RF_3 в SrF_2 (50 ± 2 mol.% при эвтектических температурах, сохраняющиеся при охлаждении до 800°C); 6) максимальные растворимости SrF_2 в RF_3 (17–19 mol.% для разных РЗЭ при эвтектических температурах); 7) изученность дефектного (кластерного) атомного строения кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La, Ce, Nd$) и его эволюции по этому участку ряда РЗЭ и содержанию RF_3 [16–18]; 8) отсутствие упорядочения обоих структурных типов нестехиометрических фаз при понижении температуры, с которым связано падение ионной проводимости.

Цель работы — анализ концентрационных изменений фтор-ионной проводимости кристаллов флюоритовых $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонитовых $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ нестехиометрических фаз в модельных (для нестехиометрии во фторидах) системах SrF_2-RF_3 ($R = La-Nd$).

2. Корреляция между величинами фтор-ионной проводимости нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($R = La-Nd$)

Фазовые диаграммы систем SrF_2-RF_3 ($R = La-Nd$) от 800°C до плавления изучены методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов приведенных в равновесие составов [19]. Системы принадлежат к эвтектическому типу и имеют простейший фазовый состав (рис. 1). В них на основе компонентов образуются протяженные нестехиометрические фазы $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (тип CaF_2) и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (тип LaF_3), разделенные двухфазными областями. Все нестехиометрические фазы (гетеровалентные твердые растворы) имеют максимумы на кривых плавкости, свидетельствующие о разупорядоченности кристаллической структуры и являющиеся достаточным признаком высокой ионной проводимости [6]. Благодаря этим максимумам два состава в системе SrF_2-LaF_3 (флюоритовый $Sr_{0.69}La_{0.31}F_{2.31}$ и тисонитовый $La_{0.9}Sr_{0.1}F_{2.9}$) являются самыми тугоплавкими (1570 и $1512 \pm 10^\circ C$ соответственно) среди всех нестехиометрических фаз, обнаруженных в системах MF_m-RF_n ($m < n \leq 4$). Еще одной важной для практического применения характеристикой фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ с $R = La-Nd$ является их термическая устойчивость без признаков распада и образования каких-либо упорядоченных фаз с производной от флюорита или тисонита структурой (в изученном [19] интервале температур).

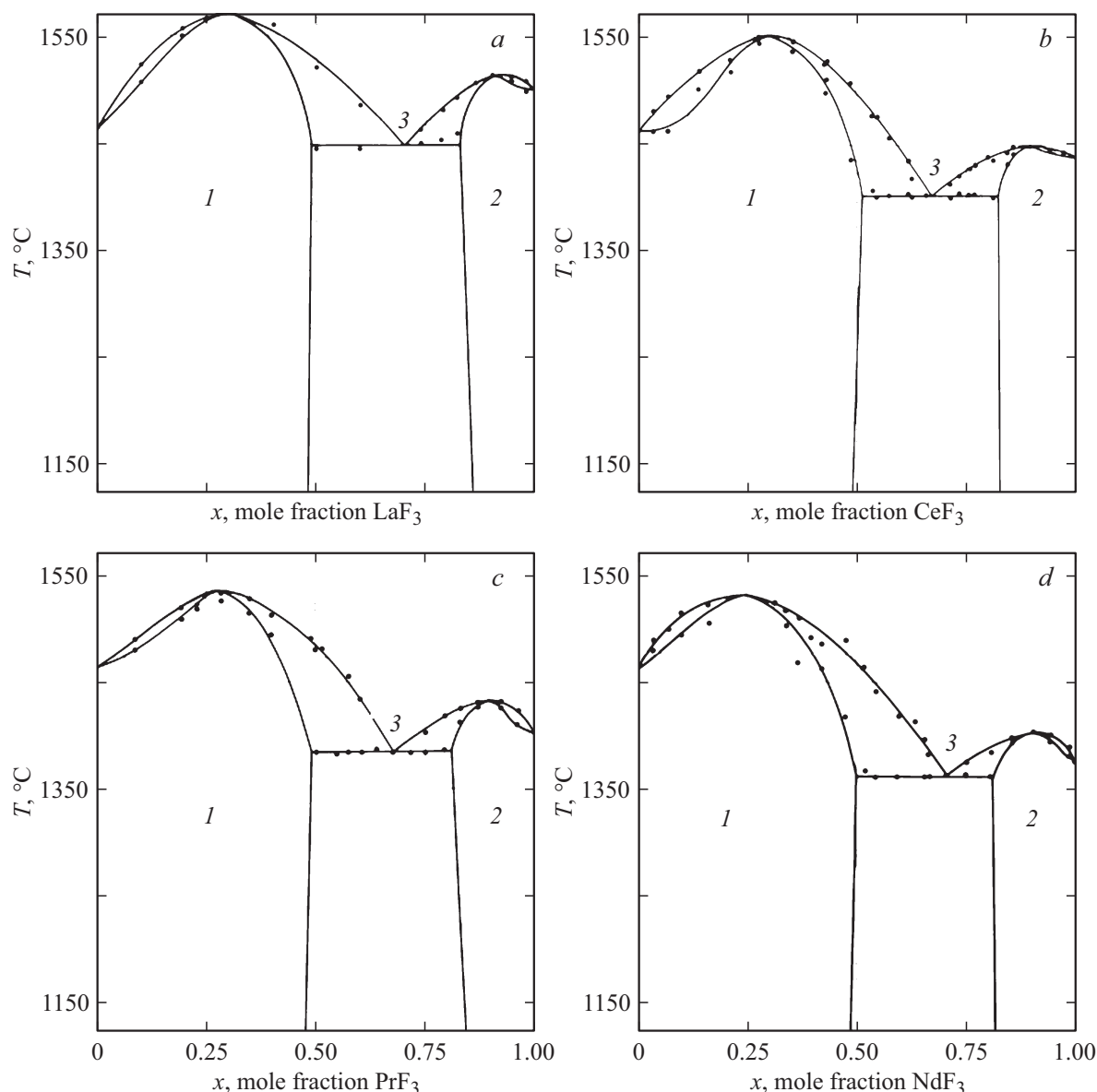


Рис. 1. Диаграммы плавкости систем $\text{SrF}_2\text{--LaF}_3$ (a), $\text{SrF}_2\text{--CeF}_3$ (b), $\text{SrF}_2\text{--PrF}_3$ (c) и $\text{SrF}_2\text{--NdF}_3$ (d): 1 — флюоритовая фаза $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, 2 — тисонитовая фаза $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и 3 — эвтектический состав $70\text{LaF}_3 + 30\text{SrF}_2$.

В системах $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$ с $R = \text{La, Ce, Pr}$ и Nd реализуются максимальные растворимости примесного компонента (выяснилось, что для Ca, Sr, Ba они в среднем равны $67 \pm 1 \text{ mol.}\%$ RF_3 с доверительной вероятностью 0.95 при стандартном давлении) в нестехиометрических фазах со структурами флюорита и тисонита. В табл. 1 и 2 приведены области растворимости (x_{sol}) и координаты максимумов на кривых плавкости ($x_{\text{max}}, t_{\text{max}}$) для нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$. Составы максимумов для тисонитовых фаз $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ уточнялись [20] методом направленной кристаллизации.

До наших работ большинство исследований по ионной проводимости нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ ($R = \text{La--Nd}$) [21–26] было проведено на поликристаллических образцах, для небольшого числа составов, часто на фиксированной частоте или в узком

частотном диапазоне. Это приводило к неточному определению σ_{dc} измеряемых кристаллов.

Нами проведены систематические исследования нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ на монокристаллах с использованием метода импедансной спектроскопии в широком диапазоне частот. Выращивание концентрационных серий монокристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ проводилось из расплава методом направленной кристаллизации Бриджмена во фторирующей атмосфере, в условиях подавления пиролизного гидролиза. Рост фторидных кристаллов рассмотрен в [2]. Диаграммы фтор-ионной электропроводности $\sigma_{\text{dc}}(x)$ систем $\text{SrF}_2\text{--RF}_3$ ($R = \text{La--Nd}$) показаны на рис. 2, σ_{dc} -данные для монокристаллов $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ и $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и эвтектического композита $70\text{LaF}_3 + 30\text{SrF}_2$ (mol.%) взяты из наших работ [4,5,7–9,27–36].

Таблица 3. Корреляции „логарифм проводимости — состав“ для нестехиометрических флюоритовых и тисонитовых фаз в системах SrF_2-RF_3 ($R = La-Nd$)

Составы x , мол. доля RF_3	Уравнение $\lg \sigma_{dc}(x) = ax + b$		Коэффициент корреляции R^2
	a	b	
0.15–0.47, 0.70, 0.85–0.97	2.915	–4.46	0.991
0.2–0.36, 0.86–0.92	3.28	–4.43	0.987
0.2–0.32, 0.85–0.895	3.43	–4.62	0.987
0.24–0.4, 0.85–0.925	3.27	–4.74	0.987

Собственная проводимость кристаллов SrF_2 и RF_3 ($R = La-Nd$), обусловленная термическими дефектами, не превышает 10^{-11} [29] и 10^{-5} [33,34] S/cm при 500 K соответственно. Процессы ионного переноса, приводящие к росту фтор-ионной проводимости нестехиометрических фаз в системах SrF_2-RF_3 , имеют „примесную“ природу: подвижные носители заряда образуются вследствие гетеровалентных замещений катионов. В анион-избыточных кристаллах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ионная проводимость обусловлена миграцией межузельных ионов фтора F_i^- , в анион-дефицитных кристаллах $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ — вакансий фтора V_F^+ .

Концентрационная зависимость $\sigma_{dc}(x)$ для флюоритовых кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ имеет перколяционный вид (насыщение электропроводности при концентрации трифторида PЗЭ выше некоторой пороговой концентрации) [37–39]. Порог перколяции равен 7–8 mol.% RF_3 . Введение трехвалентных PЗ-катионов (вместо двухвалентных матричных катионов) приводит к образованию межузельных F_i^- и вакансий V_F^+ . Трехвалентные PЗ-катионы, межузельные ионы фтора и вакансии фтора образуют кластеры дефектов. В структуре кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($R = La-Nd$) образуются тетраэдрические кластеры типа $\{R_4F_{26}\}$ [16–18]. Механизм высокой анионной проводимости во флюоритовых нестехиометрических фазах $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ связан с агрегацией структурных дефектов в кластеры и появлением около кластеров подвижных межузельных ионов F_i^- [5,9,28–30].

Концентрационная зависимость $\sigma_{dc}(y)$ для тисонитовых кристаллов $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ имеет максимум при концентрации 3–7 mol.% SrF_2 . Введение катионов Sr^{2+} (вместо матричных катионов PЗЭ R^{3+}) приводит к образованию вакансий V_F^+ . Механизм высокой анионной проводимости в тисонитовых фазах $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ связан с образованием подвижных вакансий V_F^+ вследствие гетеровалентных замещений катионов R^{3+} на катионы Sr^{2+} . В кристаллической решетке тисонитов также возможна агрегация дефектов в структурные кластеры, но она практически не изучена.

Из сравнения кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ (тип CaF_2) и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (тип LaF_3) с одинаковым качественным (элементным) составом по ионной проводимости σ_{dc} следует, что значения σ_{dc} тисонитовых кристаллов с $R = La-Nd$ выше флюоритовых (рис. 2). В табл. 1 и 2 приведены составы и проводимость при 500 K наиболее проводящих кристаллов (x_σ , σ_{500K}) нестехиометрических флюоритовых $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонитовых

$R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ фаз. При фиксированном R в системах SrF_2-RF_3 ($R = La-Nd$) максимальная величина σ_{dc} тисонитовых кристаллов превышает максимальное значение σ_{dc} флюоритовых кристаллов в 30–60 раз.

Из сравнения кондуктометрических данных для нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ впервые обнаружена нетривиальная корреляция типа „логарифм проводимости — состав“ между сильно нестехиометрическими флюоритовыми ($x > 0.15$) и тисонитовыми ($y > 0.08$) кристаллами при одинаковом качественном составе катионной подрешетки (Sr, R)

$$\lg \sigma_{dc}(x) = ax + b.$$

Коэффициенты a и b для систем SrF_2-RF_3 ($R = La-Nd$) приведены в табл. 3. Полученная корреляция указывает на взаимосвязь ионпроводящих характеристик анионных (фторных) подрешеток флюоритовых $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и тисонитовых $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ кристаллов в системах SrF_2-RF_3 с $R = La-Nd$.

Кристаллохимическое рассмотрение строения флюоритовых и тисонитовых фторидов [40] показало, что они имеют политипные катионные каркасы. Это является одной из причин высокой степени взаимных катионных гетеровалентных замещений, приводящим к большим областям гомогенности для нестехиометрических флюоритовых и тисонитовых фаз в бинарных системах MF_2-RF_3 . В [41] появление кластеров дефектов (на основе редкоземельных катионов) в сильно нестехиометрических флюоритовых фазах обсуждается в рамках близких отношений между катионными подрешетками структур CaF_2 - и LaF_3 -типа. Предполагается, что редкоземельные кластеры являются структурными единицами соседней индивидуальной фазы, ближайшей к фазе флюорита в системах MF_2-RF_3 . Для систем SrF_2-RF_3 ($R = La-Nd$) такой соседней фазой, ближайшей к флюоритовой фазе $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$, является тисонитовая фаза $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$.

Взаимосвязь дефектных структур флюорита и тисонита в эвтектических системах MF_2-LaF_3 ($M = Ca, Ba$), аналогичных рассматриваемым системам SrF_2-RF_3 ($R = La-Nd$), подтверждается результатами метода F^{19} ЯМР [42,43]. В системе CaF_2-LaF_3 обнаружена линейная корреляция химического сдвига ЯМР-линии, связанной с ионами фтора в узлах анионных подрешеток, от концентрации LaF_3 для флюоритовых $Ca_{1-x}La_xF_{2+x}$ и

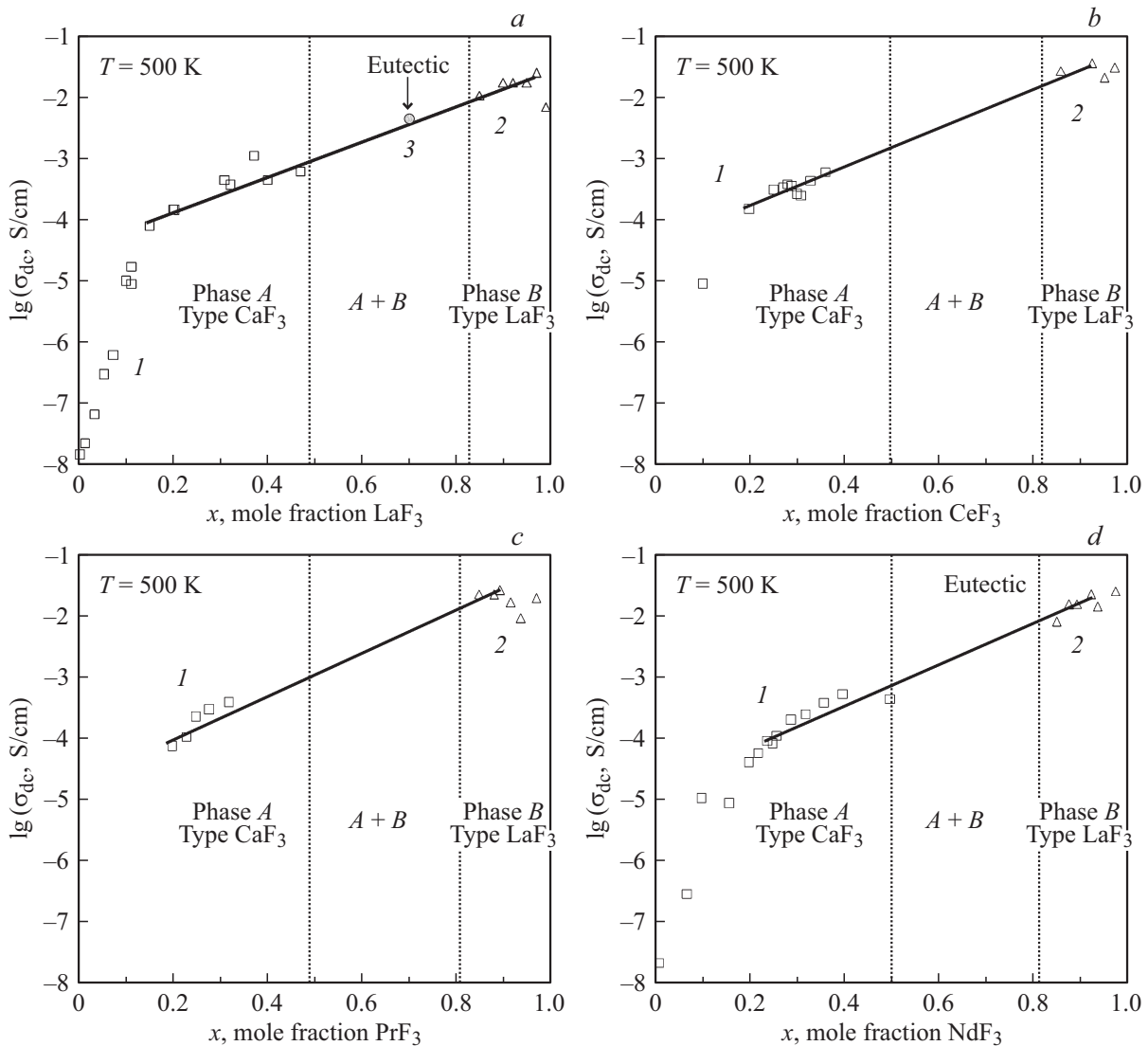


Рис. 2. Диаграммы электропроводности систем SrF_2 - LaF_3 (a), SrF_2 - CeF_3 (b), SrF_2 - PrF_3 (c) и SrF_2 - NdF_3 (d): 1 — фаза $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, 2 — фаза $\text{R}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ и 3 — эвтектический состав $70\text{LaF}_3 + 30\text{SrF}_2$.

тисонитовых $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{F}_{3-y}$ фаз, разделенных двухфазной областью. В системе BaF_2 - LaF_3 методами ЯМР и рентгенофазового анализа на неравновесных составах, полученных механохимическим синтезом, прослежено непрерывное изменение от флюоритовой структуры (BaF_2) к тисонитовой структуре (LaF_3).

Дефектное строение нестехиометрических фаз определяет их величину ионной проводимости. „Близость“ дефектных структур флюорита и тисонита [40,41,43], по-видимому, является причиной аддитивного закона изменения ионной проводимости (общего характера изменения $\lg \sigma_{dc}$) в обоих типах нестехиометрических фаз с одинаковым качественным элементарным составом в простых эвтектических системах SrF_2 - RF_3 ($R = \text{La-Nd}$).

Как можно видеть из рис. 2, величина σ_{dc} эвтектического композита $70\text{LaF}_3 + 30\text{SrF}_2$ хорошо соответствует найденной корреляции $\lg \sigma_{dc}(x)$ для нестехиометрических фаз $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (15–47 mol.% LaF_3) и

$\text{La}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (85–97 mol.% LaF_3). Это указывает на практическую значимость обнаруженной корреляции: ее можно использовать для нахождения проводимости эвтектических составов в системах SrF_2 - RF_3 с $R = \text{Ce, Pr, Nd}$. Оценка величины проводимости эвтектических композитов $67\text{CeF}_3 + 33\text{SrF}_2$, $67\text{PrF}_3 + 33\text{SrF}_2$ и $70\text{NdF}_3 + 30\text{SrF}_2$ [1] составляет $5.8 \cdot 10^{-3}$, $4.8 \cdot 10^{-3}$ и $3.5 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ соответственно. Эвтектические композиты обладают улучшенными механофизическими свойствами, и их получение требует меньших энергетических затрат по сравнению с монокристаллами нестехиометрических фаз, поэтому они представляют несомненный интерес для ионики фторидных материалов.

3. Заключение

В системах SrF_2 - RF_3 с $R = \text{La-Nd}$ образуются нестехиометрические фазы $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ (тип CaF_2 ,

$0 \leq x \leq 0.50$) и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ (тип LaF_3 , $y = 1 - x$, $0.81 \leq x \leq 1$), отделенные двухфазной областью друг от друга. При фиксированном R из сравнения кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ по ионной проводимости σ_{dc} следует, что при 500 К максимальные значения σ_{dc} тисонитовых кристаллов выше флюоритовых в 30–60 раз. В этих системах обнаружена линейная корреляция $\lg \sigma_{dc}(x) = ax + b$ для сильно нестехиометрических кристаллов $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ($0.15 \leq x \leq 0.47$) и $R_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ($0.85 \leq x \leq 0.97$). На примере системы SrF_2-LaF_3 показано, что проводимость σ_{dc} двухфазного эвтектического композита $70LaF_3 + 30SrF_2$ ($x = 0.7$) хорошо укладывается на обнаруженную корреляцию „логарифм проводимости — состав“ для нестехиометрических фаз $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ и $La_{1-y}Sr_yF_{3-y}$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] B.P. Sobolev. The Rare Earth Trifluorides. Pt. 1. The High Temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides. Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain (2000). 520 p.
- [2] B.P. Sobolev. The Rare Earth Trifluorides. Pt. 2. Introduction to Materials Science of Multicomponent Metal Fluoride Crystals, Institute of Crystallography, Moscow, and Institut d'Estudis Catalans. Institut d'Estudis Catalans, Barcelona, Spain (2001). 460 p.
- [3] Б.П. Соболев. Кристаллография **57**, 490 (2012).
- [4] Б.П. Соболев, Н.И. Сорокин. Кристаллография **59**, 891 (2014).
- [5] B.P. Sobolev, N.I. Sorokin, N.B. Bolotina. Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials / Eds A. Tressaud, K. Poeppelmeier. Elsevier, Amsterdam (2016). P. 465.
- [6] П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Журн. неорганической химии **24**, 1038 (1979).
- [7] Н.И. Сорокин. Электрохимия **42**, 828 (2006).
- [8] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **52**, 870 (2007).
- [9] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **60**, 976 (2015).
- [10] M.S. Frant, J.W. Ross. Sci. **154**, 1553 (1966).
- [11] А.А. Потанин. Журн. Всерос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева **45**, 58 (2001).
- [12] J.W. Fergus. Sensors Actuators. B **42**, 119 (1997).
- [13] M. Anji Reddy, M. Fichtner. J. Mater. Chem. **21**, 17059 (2011).
- [14] F. Gschwind, G. Rodrigues-Garcia, D.J.S. Sandbeck, A. Gross, M. Weil, M. Fichtner, N. Hormann. J. Fluor. Chem. **182**, 76 (2016).
- [15] Н.С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. Изд-во АН СССР, М.—Л. (1940). 420 с.
- [16] Л.А. Мурадян, Б.А. Максимов, Б.Ф. Мамин, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, Б.П. Соболев, В.И. Симонов. Кристаллография **31**, 248 (1986).
- [17] Л.П. Отрошенко, Б.А. Александров, Б.П. Соболев, Н.Н. Быданов, В.А. Сарин, Л.Е. Фыкин. Тез. докл. IX Всесоюз. конф. по физхимии и электрохимии ион. расплавов и тверд. электролитов **3**, 96. Свердловск (1987).
- [18] Е.А. Сульянова, Д.Н. Каримов, С.Н. Сульянов, Б.П. Соболев. Кристаллография **59**, 19 (2014).
- [19] B.P. Sobolev, K.B. Seiranian. J. Solid State Chem. **39**, 17 (1981).
- [20] Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Т.М. Глушкова, М.М. Фирсова, А.П. Штыркова, Б.П. Соболев. Кристаллография **48**, 940 (2003).
- [21] U. Croatto, M. Bruno. Gazz. Chim. Ital. **78**, 95 (1948).
- [22] J.M. Reau, A. Rhandour, S.F. Matar, P. Hagenmuller. J. Solid State Chem. **55**, 7 (1984).
- [23] P.P. Fedorov, T.M. Turkina, B.P. Sobolev, E. Mariani, M. Svantner. Solid State Ionics **6**, 331 (1982).
- [24] И.В. Мурин, О.В. Глумов, Ю.В. Амалин. ЖПХ **53**, 1474 (1980).
- [25] И.В. Мурин, О.В. Глумов, И.Г. Подколзина, М.А. Петрова, Б.П. Соболев. ЖПХ **55**, 300 (1982).
- [26] H. Geiger, G. Schon, H. Strook. Solid State Ionics **15**, 155 (1985).
- [27] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. ФТТ **25**, 1748 (1983).
- [28] А.К. Иванов-Шиц, Н.И. Сорокин, П.П. Федоров, Б.П. Соболев. Solid State Ionics **31**, 253 (1989).
- [29] N.I. Sorokin, M.W. Breiter. Solid State Ionics **104**, 325 (1997).
- [30] Н.И. Сорокин, Д.Н. Каримов, Е.А. Сульянова, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография **55**, 707 (2010).
- [31] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **39**, 889 (1994).
- [32] Н.И. Сорокин, М.В. Фоминых, Е.А. Кривандина, З.И. Жмурова, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 310 (1996).
- [33] Н.И. Сорокин. Электрохимия **41**, 1015 (2005).
- [34] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Электрохимия **43**, 420 (2007).
- [35] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Электрохимия **44**, 1111 (2008).
- [36] Н.И. Сорокин, Б.П. Соболев. Кристаллография **41**, 518 (1996).
- [37] Н.И. Сорокин. Кристаллография **38**, 233 (1993).
- [38] Н.И. Сорокин. Журн. неорганической химии **40**, 227 (1995).
- [39] Н.И. Сорокин. Кристаллография **45**, 871 (2000).
- [40] С.В. Борисов, Н.В. Подберезская. Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Наука, Новосибирск (1984). 64 с.
- [41] S.V. Chernov, W. Gunsser, I.V. Murin. Solid State Ionics **47**, 67 (1991).
- [42] Н.И. Сорокин. Кристаллография **37**, 519 (1992).
- [43] A. Duvel, J. Bednarcik, V. Sepelak, P. Heitjans. J. Phys. Chem. C **118**, 7117 (2014).

Редактор Е.В. Толстякова