



Конденсированные среды и межфазные границы

<https://journals.vsu.ru/kcmf/>

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 536+ 541.12.012

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12451>

Лабильные состояния – основа функциональных материалов

П. П. Федоров✉

ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А. М. Прохорова»
Российской академии наук,
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация

Аннотация

Имеющиеся данные опровергают распространенный постулат термодинамики, согласно которому лабильные состояния физически не реализуемы, ненаблюдаемы и, таким образом, лишены практического интереса, поскольку переход в стабильное состояние не требует преодоления потенциального барьера, и случайная флуктуация приводит к ускоренному сдвигу системы из первоначального состояния. Хорошо известны ситуации, когда система находится в лабильном состоянии неопределенно долго. Соответствующие состояния не только наблюдаемы, но их можно использовать для создания функциональных материалов.

В статье анализируются низкотемпературные фазовые равновесия и поведение спинодалей в ряде бинарных систем, содержащих твердые растворы со структурой флюорита, а именно CaF_2 - SrF_2 , CaF_2 - BaF_2 , BaF_2 - RF_3 ($R = \text{La}, \text{Nd}$), SrF_2 - LaF_3 , ZrO_2 - Y_2O_3 . Тщательное изучение низкотемпературного фазообразования в системе BaF_2 - LaF_3 позволило выявить распад твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ с бинальной кривой. В системе SrF_2 - LaF_3 кривая равновесной растворимости фторида лантана во фтористом стронции выражается в точке перегиба на кривой сольвуса с практически горизонтальной касательной, что практически соответствует точке бифуркации – совпадению критической точки неравновесной бинадали/спинодали с кривой сольвуса. Непрерывный твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$, полученный методом механохимии и обладающий высокой фтор-ионной проводимостью, остается в лабильном состоянии неопределенно долго. При нагревании он распадается с экзотермическим эффектом при 420–450 °С. Во всех остальных фторидных системах монокристаллы, выращенные из расплава, годами сохраняют функциональные характеристики материалов фотоники и не проявляют признаков деградации.

Очевидно, технологическая стабильность кристаллических образцов перечисленных твердых растворов определяется чрезвычайно низкими величинами коэффициентов диффузии катионов. Системы «падают», но слишком медленно, чтобы это можно было заметить. Тонкая архитектура материалов, находящихся в лабильном состоянии, представляет значительный интерес.

Ключевые слова: фазовые диаграммы, устойчивость, спинодаль, архитектура спинодального распада

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>.

Благодарности: Автор признателен Наумову А. В., Попову А. И., Гусарову В. В. за обсуждение проблемы, Александрову А. А. и Лугининой А. А. за проведение экспериментов.

Для цитирования: Федоров П. П. Лабильные состояния – основа функциональных материалов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2024;26(4): 772–781. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12451>

For citation: Fedorov P. P. Labile states are the basis of functional materials. *Condensed Matter and Interphases*. 2024;26(4): 772–781. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2024.26/12451>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Федоров П. П., 2024



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

Как известно, система находится в равновесии, если она обладает минимумом свободной энергии и максимумом энтропии. Термодинамика [1–3] формулирует неравенства, которым должно удовлетворять устойчивое термодинамическое равновесие, а именно:

$$C_p > C_v > 0 \quad (1)$$

(термическая устойчивость),

$$\chi_T > \chi_S > 0 \quad (2)$$

(механическая устойчивость),

$$(\partial^2 G / \partial x^2)_{p,T} = (\partial \mu / \partial x)_{p,T} > 0 \quad (3)$$

(устойчивость по отношению к диффузии).

В этих неравенствах P – давление, T – температура, V – объем, C – теплоемкость, S – энтропия, G – изобарно-изотермический потенциал, $\chi = (\partial P / \partial V)$ – сжимаемость, μ – химический потенциал, x – концентрация.

Термодинамика различает три вида равновесий: стабильные, метастабильные и лабильные. Метастабильные равновесия локально устойчивы (удовлетворяют неравенствам 1–3), но могут быть неустойчивы по отношению к другим фазам. Для перехода в стабильное состояние система должна преодолеть потенциальный барьер. Лабильные состояния неустойчивы локально (нарушается одно из неравенств 1–3), и для перехода в стабильное (или метастабильное) состояние не требуется преодоление потенциального барьера.

Что касается лабильных равновесий, то термодинамическая литература с редким единодушием принимает в качестве постулата, что лабильные состояния физически не реализуемы, по крайней мере ненаблюдаемы, и, таким образом, лишены практического интереса, поскольку переход в стабильное состояние не требует преодоления потенциального барьера, и случайная флуктуация приводит к ускоренному сдвигу системы из первоначального состояния.

«Если внутри некоторого интервала значений параметров какое-либо из неравенств (критерия стабильности) не выполняется, то этому интервалу вообще нельзя сопоставить никаких реально существующих состояний. ...Такие состояния... совершенно неустойчивы (лабильны) и, следовательно, физически невозможны (во всяком случае ненаблюдаемы)». [4, с. 74].

«Неустойчивые состояния практически не реализуемы, т. к. малейшие флуктуации выводят систему из состояния равновесия. Поэтому

использование условий устойчивости позволяет выделить реальные системы и исключить из рассмотрения системы, лишённые практического интереса.» [5, с. 44].

«Нестабильное равновесие физически не реализуемо. Это утверждение нередко подвергается сомнению на основе феноменологических рассуждений, однако его можно доказать методами статистической термодинамики» [6, с. 83].

«Мы получим кривую, на которой нарушаются (для однородного тела) термодинамические неравенства; она ограничивает область, в которой тело ни при каких условиях не может существовать как однородное.» [7, с. 285].

Надо отметить, что Дж. У. Гиббс, который, собственно, и открыл (сформулировал) эти критерии устойчивости, выражался гораздо более осторожно: «Фаза, которая неустойчива относительно непрерывных изменений, очевидно, не может существовать в большом количестве, за исключением того случая, когда действуют пассивные сопротивления переходам» [1, с. 109].

Цель данной работы состоит в том, чтобы показать ошибочность этих утверждений [4–7]. Системы в лабильном состоянии не только наблюдаемы, но и очень полезны с практической точки зрения в науке о материалах.

2. Постановка задачи

Множество точек, в которых нарушаются условия устойчивости, называется спинодалью. Размерность спинодали (точка, линия или поверхность) может быть различной в зависимости от размерности соответствующей фазовой диаграммы.

В общем виде определение положения спинодалей требует рассмотрения термодинамической модели системы. Мы ограничимся рассмотрением химической спинодали, а именно рассмотрением распада твердых растворов, т. е. нарушением устойчивости системы по отношению к диффузии. Согласно третьему закону термодинамики, при понижении температуры фазы переменного состава должны претерпевать распад или упорядочение. Ограничимся бинарными системами, что не влияет на общность выводов.

При этом положение бинодали, которое определяется достаточно просто, позволяет с высокой степенью достоверности оценить и положение спинодали. При раслаивании твердых растворов критическая точка, точка купола бинодали K принадлежит также и спинодали, см. рис. 1. В этой точке и бинодаль, и спинодаль

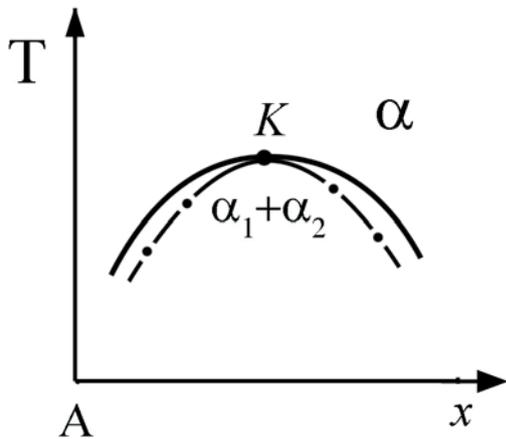


Рис. 1. Бинодаль и спинодаль (штрих-пунктир) при расщеплении твердого раствора в бинарной системе в окрестности критической точки расщепления K

имеют общую горизонтальную касательную, т. е. $(\partial T/\partial x)_p = 0$.

Существует простая термодинамическая модель, а именно – модель регулярных растворов, которая, хотя и применима только к системам с изоструктурными компонентами, позволяет качественно ориентироваться и в более сложных случаях. В модели регулярных растворов для бинарной системы уравнение спинодали записывается следующим образом [3]:

$$T = 4T_c x(1 - x) \tag{4}$$

где T_c – абсолютная температура критической точки, которая реализуется при составе, содержащем 50 мол. % компонентов (рис. 2а). При

$T \rightarrow 0$ К, кривая спинодали уходит в начало координат, но, в отличие от бинодали, не имеет в этой точке вертикальной касательной (рис. 2). Надо отметить, что в монографии Пригожина и Дэфея положение спинодали изображено с ошибкой [3, рис. 16.16]. Учет упругих напряжений при распаде твердых растворов приводит к смещению положения бинодалей и спинодалей в координатах состав-температура [8–10].

Весьма интересным является расщепление, т. е. появление и бинодали, и связанной с ней спинодали, в метастабильной области существования твердого раствора или стекла [11, 12].

Экспериментальные методы определения положения спинодалей немногочисленны, и они, как правило, эффективны только для относительно быстрой кинетики фазовых превращений [13, 14]. В качестве метода определения спинодали может быть использовано изменение микроструктуры сплавов [12]. Заслуживает также внимания работа [15] (полученная экспериментально область расщепления твердого раствора точно соответствует уравнению спинодали).

3. Примеры

Система $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$. Фазовая диаграмма приведена на рис. 3 [16]. Имеет место непрерывный ряд твердых растворов между изоструктурными компонентами. Положение критической точки распада твердого раствора намечено по данным исследования тройной системы $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2\text{-MnF}_2$ [17]. При комнатной температуре метастабильны только твердые растворы, содержащие до 10

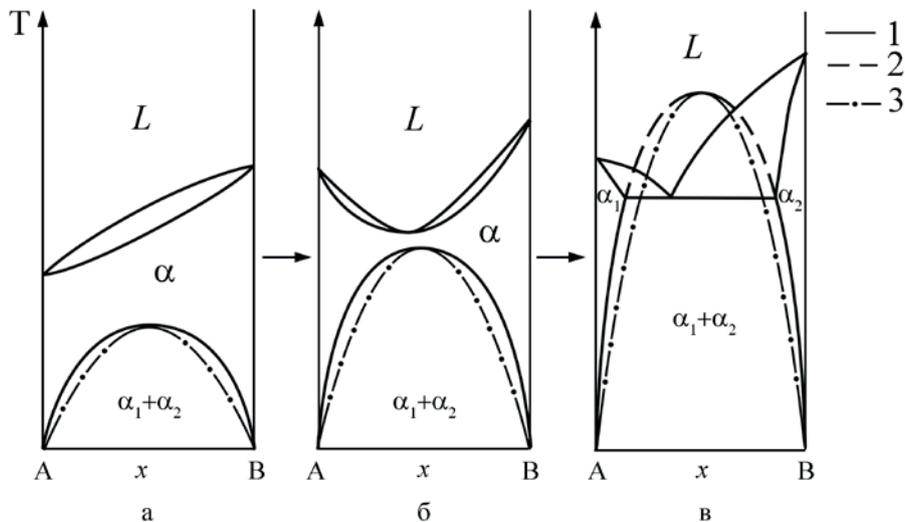


Рис. 2. Положение бинодалей и спинодалей (штрих-пунктир) в бинарных системах в модели регулярных растворов. L – расплав, α – расщепляющийся твердый раствор

мол. % второго компонента, в то время как промежуточные составы, содержащие 10–90 % CaF_2 , находятся лабильном состоянии.

Тем не менее соответствующие композиции могут быть выращены в виде монокристаллов и рекомендованы как оптические материалы, прозрачные в широком диапазоне спектра от УФ до ИК [18, 19], а также как матрицы для легирования активными РЗЭ ионами [20–24]. Вопросов о технологической устойчивости соответствующих материалов не возникает. Непрерывный твердый раствор $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2$ получается даже при использовании низкотемпературных методов синтеза, в том числе, соосаждения из водных растворов [25].

Другим примером является система CaF_2 - BaF_2 .

Проведенные предварительные исследования показали, что картина фазовых равновесий в системе сложнее, чем описано в [26]. В системе существуют промежуточные фазы, устойчивые в узком температурном интервале.

В системе образуются ограниченные твердые растворы на основе компонентов. Как выращивание монокристаллов из расплава [27], так и низкотемпературное соосаждение [25]

позволяет синтезировать только ограниченные твердые растворы. Однако непрерывный твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{F}_2$ был получен посредством механохимического синтеза [28]. Соответствующие образцы могут существовать неопределенно долго. Однако после нагревания система переходит в равновесное состояние. Имеет место распад твердого раствора, который сопровождается выделением тепла и экзотермическим эффектом на термограммах при 420–450 °С [29].

В целом поведение спинодалей в сложных случаях остается неясным. Каждый конкретный случай требует тщательного анализа.

На рис. 4 представлена фазовая диаграмма системы BaF_2 - LaF_3 , в которой с использованием специальной методики, ориентированной на использование низкотемпературного фазообразования, выявлена область расслаивания гетеровалентного твердого раствора $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ (фаза F) [30]. Намеченное положение спинодали (рис. 4б) указывает на то, что при комнатной температуре твердый раствор $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ находится в лабильном состоянии в примерном интервале концентраций $0.03 < x < 0.45$. Это качественно соответствует результатам синтеза твердых растворов путем соосаждения фторидов из

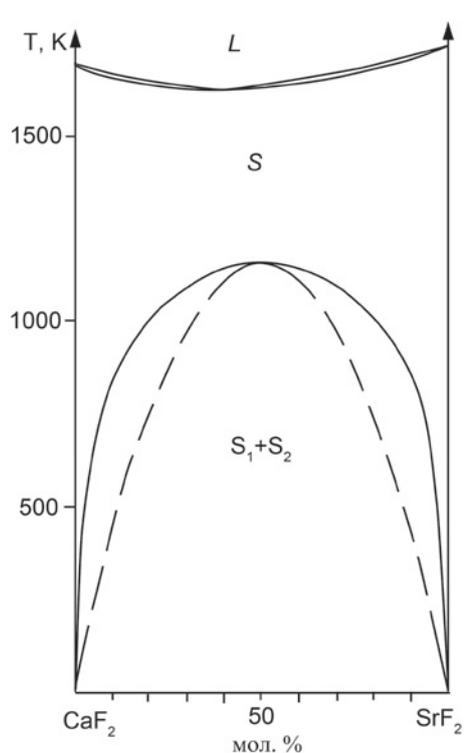


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы CaF_2 - SrF_2 [16]

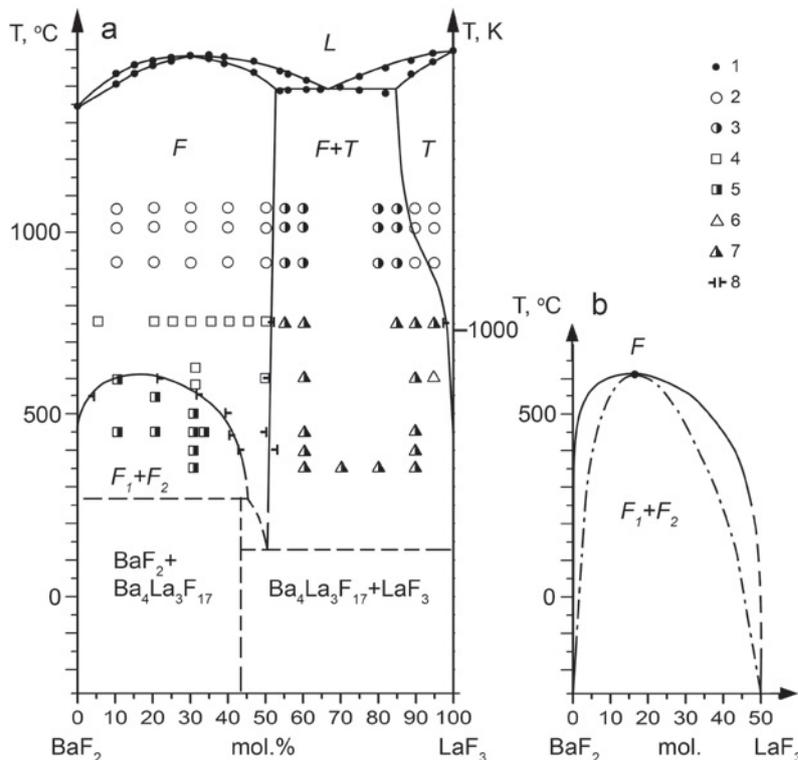


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы BaF_2 - LaF_3 (а) [30] и предполагаемая область спинодального распада твердого раствора (штрих-пунктир, б). 1–3 – данные Соболева и Ткаченко [30]

водных растворов [32]. Однако практическая устойчивость монокристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$, выращенных из расплава, не подвергается сомнению. В частности состав, содержащий 30 мол. % LaF_3 , является перспективным полифункциональным материалом [33].

Следующий пример – система $SrF_2 - LaF_3$ (рис. 5) [34]. Тщательно проведенные низкотемпературные исследования показали, что область гомогенности флюоритового твердого раствора $Sr_{1-x}R_xF_{2+x}$ ниже $400^\circ C$ стремительно уменьшается и сходится практически к нулю, что соответствует требованиям третьего закона термодинамики [35, 36] (рис. 5). Как может располагаться спинодаль при таком распаде твердого раствора $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$?

При этом на кривой сольвуса имеет место точка перегиба с практически горизонтальной касательной. Согласно уравнению Ван-дер Ваальса для сосуществующих фаз в бинарной системе при постоянном давлении [35, 37]:

$$(\partial T / \partial x)_p = \Delta x (\partial^2 G / \partial x^2)_{p,T} / [\Delta x (\partial S / \partial x)_{p,T} - \Delta S]. \quad (5)$$

В этом уравнении производные изобарно-изотермического потенциала G и энтропии S взяты по концентрации x любого компонента в рассматриваемом твердом растворе. Величины Δx и ΔS равны разности концентраций и энтропий сосуществующих фаз. Из этого уравнения следует, что горизонтальная касательная к кривой равновесия двух фаз $(\partial T / \partial x)_p = 0$ может иметь место если $\Delta x = 0$ или $(\partial^2 G / \partial x^2)_{p,T} = 0$. Первое условие отвечает равенству составов двух фаз, находящихся в равновесии, и не соответствует рассматриваемому случаю. Остается второй вариант.

Таким образом, наличие горизонтальной касательной к кривой сольвуса отвечает граничному условию устойчивости по отношению к диффузии. В работе [34] было выдвинуто предположение о подходе размытого фазового перехода в твердом растворе $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ сверху к кривой сольвуса. Однако записью кривых ДСК оно не подтвердилось. Таким образом, остается объяснение, представленное на рис. 6в, а именно: подход снизу кривой бинадали метастабильного расслаивания твердого раствора $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$ таким образом, что критическая точка практически совпадает с кривой сольвуса. Такое критическое состояние фазовых равновесий, меняющее топологию фазовой диаграммы – это бифуркация фазовой диаграммы [38, 39]. В критической точке K сходятся три линии, имеющие горизон-

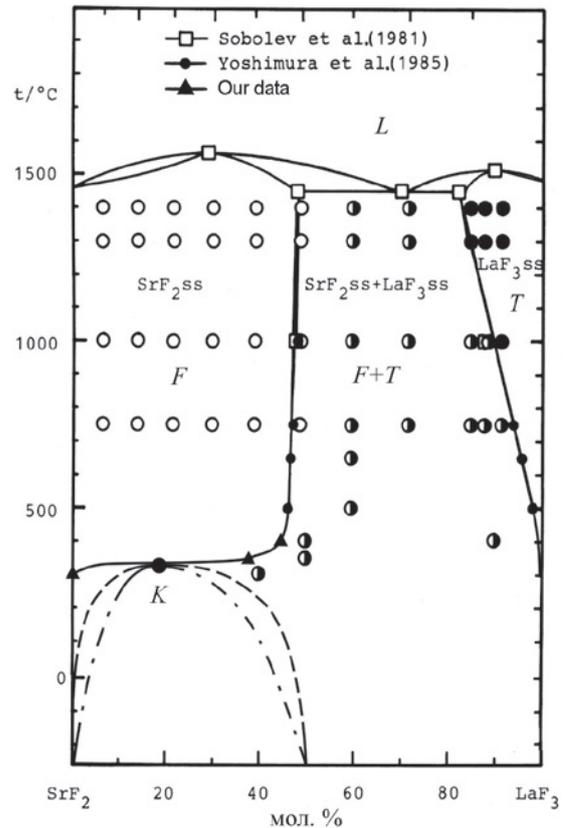


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $SrF_2 - LaF_3$ [34] и вероятное положение бинадали (пунктир) и спинодали (штрих-пунктир) в области метастабильной устойчивости твердого раствора $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$

тальную касательную, а именно: кривая сольвуса твердого раствора, бинадаль метастабильного распада этого твердого раствора, и спинодаль, соответствующая этой бинадали (рис. 5).

Положение системы $SrF_2 - LaF_3$ в ряду, представленному на рис. 6, практически соответствует точке бифуркации (рис. 6в). в то время как положение системы $BaF_2 - LaF_3$ соответствует рис. 6г. Поскольку характер фазовых равновесий в окрестности точек бифуркации подвержен флуктуациям [40], возможно, что для системы $SrF_2 - LaF_3$ также реализуется вариант (6г) с небольшим превышением критической точки расслаивания твердого раствора над кривой сольвуса.

Примерное положение спинодали в системе $SrF_2 - LaF_3$ показано на рис. 5. Опять-таки, никаких проблем с устойчивостью монокристаллов $Sr_{1-x}La_xF_{2+x}$, выращенных из расплава, не возникает. В том числе это относится и к монокристаллу состава $Sr_{0.70}La_{0.30}F_{2.30}$ – самому тугоплавкому неорганическому фториду с температурой $1570^\circ C$ [33].

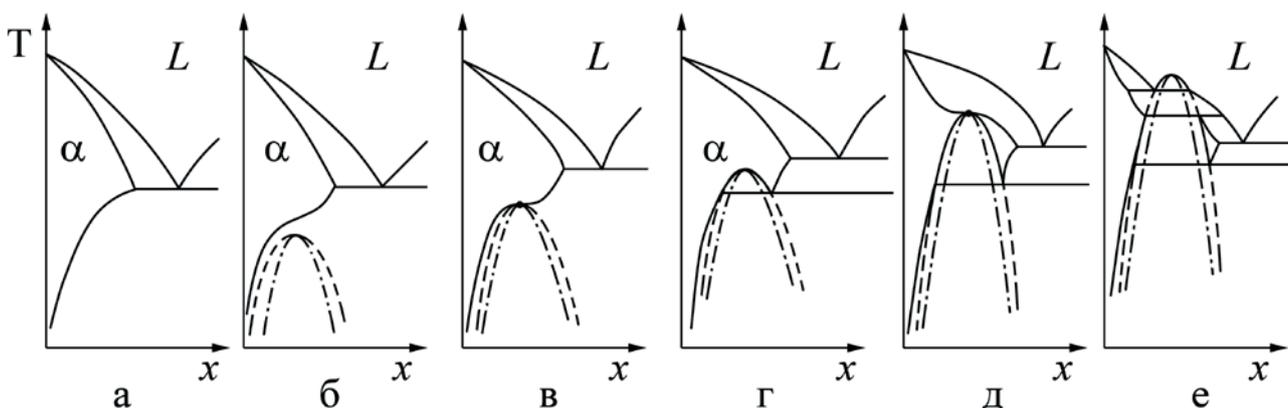


Рис. 6. Изменение фазовой диаграммы бинарной системы вследствие повышения критической температуры расщепления твердого раствора (бифуркации «рассвет-закат») [38]. Пунктир – метастабильные равновесия, штрих-пунктир – спинодали

Исследованные в низкотемпературной области системы BaF_2-RF_3 ($R = Pr, Nd$) [41] характеризуются точками перегиба на кривых сольвуса. Это свидетельствует о наличии метастабильного низкотемпературного расщепления твердых растворов. По-видимому, соответствующие фазовые диаграммы занимают положение (б) на диаграмме-последовательности, приведенной на рис 6, с метастабильным расщеплением флюоритового твердого раствора (и соответствующей спинодали) при более низкой температуре. Предположение о наличии низкотемпературного спиноподального распада твердых растворов $Ba_{1-x}R_xF_{2+x}$ подтверждается результатами попыток синтеза соответствующих твердых растворов путем соосаждения из водных растворов [32]: в результате синтеза образуется смесь практически чистого фторида бария и флюоритовой фазы, содержащей около 40 мол. % RF_3 .

И, наконец, обратимся к системам диоксида циркония с оксидами редкоземельных элементов, являющихся источниками оптических материалов – фианитов [42, 43]. Продолжение кривых предельной растворимости твердых растворов на основе высокотемпературной модификации ZrO_2 в область низких температур [44] с учетом требования наличия вертикальной касательной при температуре, стремящейся к абсолютному нулю [45], неизбежно требует наличия точки перегиба на кривой метастабильного сольвуса, см. рис. 8. С учетом вышеизложенного, это также указывает на метастабильное расщепление твердых растворов $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$, которое, однако, имеет место при очень низких температурах, возможно, ниже комнатной.

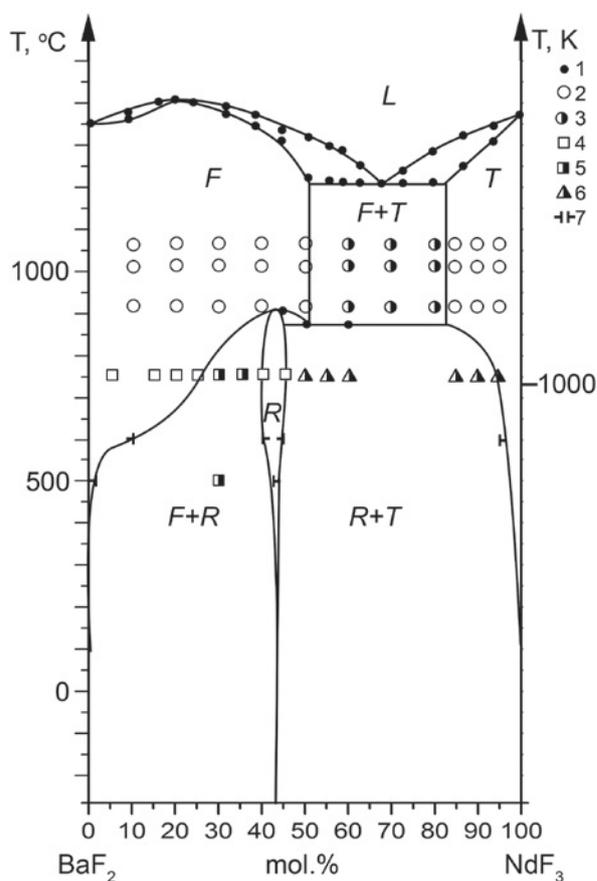


Рис. 7. Фазовая диаграмма системы BaF_2-NdF_3 [41]. 1–3 – данные [31]

4. Архитектура спиноподального распада

Однофазные материалы, находящиеся в зоне спиноподального распада, должны претерпевать направленную эволюцию, заключающуюся в распаде на две фазы, причем этот процесс должен происходить с ускорением. Непрерывно

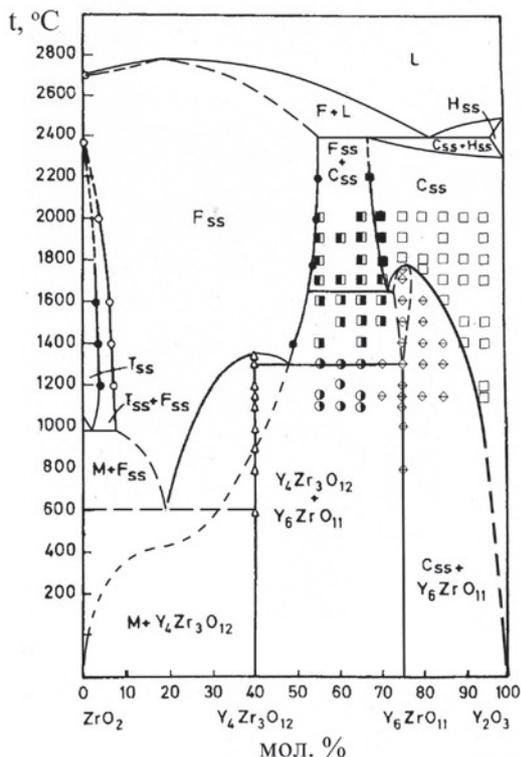


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы ZrO₂-Y₂O₃ [42]

нарастают различия в сосуществующих фазах и характерный размер каждой из них. Структура образующегося агрегата обладает сложной топологией и является предметом многочисленных расчетных и экспериментальных исследований, см, например, [12, 46–51]. При математическом моделировании обычно используют уравнение Кана–Хилларда (Cahn – Hilliard equation). Соответствующие материалы обладают совокупностью топологических, механических и физико-химических свойств, определяющих интерес к таким объектам. По отношению к ним используют такие термины, как двухкаркасные структуры [12], спиnodальные метаматериалы (Spinodoid Metamaterials) [49, 50], материалы со спиnodальной архитектурой (Spinodal Architected Materials) [51], Multifunctional Spinodal Nanoarchitectures) [45], самоорганизующиеся нанолабиринтные материалы (Self-assembled Nanolabyrinthine Materials) [48], ячеистые материалы со спиnodальной топологией (Cellular Materials with Spinodal Topologies) [47]. Эти материалы являются напряженными нанокомпозитами. Удивительно, но топология спиnodального распада напоминает халцедонов [52].

Однако нас в первую очередь интересуют однофазные материалы в зоне спиnodального рас-

пада. Заметим, что ответ на вопрос: является ли материал однородным? – в значительной степени зависит от применяемых методов исследования. В оптически прозрачных монокристаллах твердых растворов Ba_{1-x}R_xF_{2+x}, которые обсуждались выше, методом электронной микроскопии выявляются неоднородности размером порядка ~ 20 нм [33, 53]. Однако качество монокристаллов позволяет получать лазерную генерацию даже после длительного хранения. Пример монокристалла оптического качества после хранения на протяжении около 40 лет приведен на рис. 9. Заметим, что ожидаемый размер неоднородности меньше длины световой волны примерно на порядок. При этом согласно рентгеновской дифракции такие образцы являются однофазными, с хорошо определенными параметрами элементарной ячейки, линейно зависящими от состава. В то же время при исследовании методом комбинационного рассеяния света эти кристаллы выглядят скорее как двухфазные системы. Этот вопрос требует дальнейшего тщательного исследования.



Рис. 9. Монокристалл Ba_{0.71}Nd_{0.29}F_{2.29} – оптический фильтр на длину волны 2.5 мкм. Огранка искусственная. Выращен Т. Туркиной [54]. Снято 22 января 2024 г.

В монокристаллах фианитов с концентрацией около 10 мол. % Y₂O₃ электронная микроскопия не выявляет неоднородностей, аналогичных описанным для монокристаллов твердых растворов Ba_{1-x}R_xF_{2+x}.

5. Заключение

Таким образом, проведенный анализ фазовых диаграмм показывает, что твердые растворы со структурой флюорита, такие как фториды M_{1-x}R_xF_{2+x} (M = Ca, Sr, Ba) так и Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x} (R = редкие земли), находятся в лабильном состоянии при нормальных температуре и давлении, но они не показывают деградации, отвечающей спиnodальному распаду. Тоже относится к функциональным материалам, созданным на их

основе: их технологическая стабильность много выше, чем термодинамическая [55]. Очевидно, это определяется чрезвычайно низкими величинами коэффициентов диффузии катионов. Системы «падают», но слишком медленно, чтобы это можно было заметить.

Рис. 9, фиксирующий сохранение функционального материала, находящегося в лабильном состоянии на протяжении примерно 40 лет, убедительно опровергает утверждение Гухмана [4]. Обсидиан (вулканическое стекло), явно находящееся в термодинамически неравновесном состоянии, был функциональным материалом палеолитических культур на протяжении тысячелетий. Вулканическое стекло в некоторых проявлениях сохраняет первоначальную аморфную (очевидно лабильную) форму на протяжении 200 млн. лет [56].

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Гиббс Дж. В. *Термодинамические работы*. Москва; Ленинград: ГИТТЛ, 1950. 492 с.
2. Сторонкин А. В. *Термодинамика гетерогенных систем*. Л.: Изд ЛГУ. 1967. 447 с.
3. Пригожин И., Дефэй Р. *Химическая термодинамика*. Новосибирск: Наука. 1966.
4. Гухман А. А. *Об основаниях термодинамики*. М.: УРСС. 2010. 384 с.
5. Русанов А. И. *Фазовые равновесия и поверхностные явления*. Л.: Химия. 1967. 388 с.
6. Мюнстер А. *Химическая термодинамика*. М.: ИЛ. 1971. 295 с.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Статистическая физика*. Т. 1. М.: Наука. 586 с.
8. Cahn J. W. *Spinodal decomposition. The 1967 Institute of Metals Lecture*. TMS AIME 1968;242; 166–180. <https://doi.org/10.1002/9781118788295.ch10>
9. Cahn J. W., Charles R. J. The initial stages of phase separation in glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1965;6(5): 181–191.
10. Carpenter M. A. A “conditional spinodal” within the peristerite miscibility gap of plagioclase feldspars. *American Mineralogist*. 1981;66: 553–560. Режим доступа: http://www.minsocam.org/ammin/AM66/AM66_553.pdf
11. Uhlmann D. R., Kolbeck A. G. Phase separation and the revolution in concepts of glass structure. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1976;17(5): 146–158.
12. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. *Двухфазные стекла: структура, свойства, применение*. Ленинград: Наука; 1991. 276 с.
13. Bhardwaj M. C., Roy R. Effect of high pressure on crystalline solubility in the system NaCl-KCl. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1971;32: 1693–1607. [https://doi.org/10.1016/s0022-3697\(71\)80053-7](https://doi.org/10.1016/s0022-3697(71)80053-7)
14. Schiraldi A., Pezzati E., Chiodelli G. Phase diagram and point defect parameters of the system CsBr-TlBr. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1978;110: 1–16. <https://doi.org/10.1524/zpch.1978.110.1.001>
15. Eliseev A. A., Lukashin A. V., Vertigel A. A. Cryosol synthesis of $Al_{2-x}Cr_xO_3$ solid solutions. *Chemistry of Materials*. 1999;11: 241–246. <https://doi.org/10.1021/cm9807211>
16. Fedorov P. P., Mayakova M. N., Alexandrov A. A., ... Ivanov V. K. The melt of sodium nitrate as a medium for synthesis of fluorides. *Inorganics*. 2018;6(2): 38–55. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
17. Ольховая Л. А., Карпенко Г. А., Икрами Д. Д., Федоров П. П. Тройная система CaF_2 - SrF_2 - MnF_2 . *Журнал неорганической химии*. 1991;36(11): 2919–2923.
18. Попов П. А., Моисеев Н. В., Каримов Д. Н., ... Федоров П. П. Теплофизические характеристики кристаллов твердого раствора $Ca_{1-x}Sr_xF_2$ ($0 \leq x \leq 1$) *Кристаллография*. 2015;60(1): 116–122. <https://doi.org/10.7868/S002347611501018X>
19. Takahashi K., Cadatal-Raduban M., Sarukura N., Kawamata T., Sugiyama K., Fukuda T. Crystal growth and characterization of large $Ca_{0.582}Sr_{0.418}F_2$ single crystal by Czochralski method using cone die. *Journal of Crystal Growth*. 2024;628: 127541. <https://doi.org/10.1016/j.jcrystgro.2023.127541>
20. Басиев Т. Т., Васильев С. В., Дорошенко М. Е., ... Федоров П. П. Эффективная генерация кристаллов твердых растворов CaF_2 - SrF_2 - Yb^{3+} при диодной лазерной накачке. *Квантовая электроника*. 2007;37(10): 934–937. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23451108>
21. Ушаков С. Н., Усламина М. А., Нищев К. Н., ... Осико В. В. Исследование оптических центров ионов Yb^{3+} в кристаллах твердых растворов фторидов CaF_2 - SrF_2 - YbF_3 . *Оптика и спектроскопия*. 2020;5: 607–611. <https://doi.org/10.21883/OS.2020.05.49317.278-19>
22. Кузнецов С. В., Конюшкин В. А., Накладов А. Н., ... Федоров П. П. Исследование теплофизических характеристик монокристаллов твердых растворов CaF_2 - SrF_2 - RF_3 ($R = Ho, Pr$) флюоритовой структуры. *Неорганические материалы*. 2020;56(9): 1027–1033. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20090110>
23. Normani S., Loiko P., Basyrova L., ... Camy P. Mid-infrared emission properties of erbium-doped fluorite-type crystals. *Optical Materials Express*. 2023;13(7): 1836–1850. <https://doi.org/10.1364/ome.482402>
24. Zhu C., Song J., Mei B., Li W., Liu Z. Fabrication and optical characterizations of CaF_2 - SrF_2 - NdF_3 transparent ceramics. *Materials Letters* 2016;167(10): 115–117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.083>
25. Федоров П. П., Кузнецов С. В., Маякова М. Н., ... Осико В. В. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов. *Журнал неорганической химии*. 2011;56(10): 1604–1610. Режим доступа: <https://elibrary.ru/ofrlhf>
26. Федоров П. П., Бучинская И. И., Ивановская Н. А., Коновалова В. В., Лаврищев С. В., Соболев Б. П. Фазовая диаграмма системы CaF_2 - BaF_2 . *Доклады Академии наук*. 2005;401(5): 652–654. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=9140160>

27. Wrubel G. P., Hubbard B. E., Agladge N. I., ... Campbell G. A. Glasslike two-level systems in minimally disordered mixed crystals. *Physical Review Letters*. 2006;96: 235503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.235503>
28. Heise M., Scholz G., Düvel A., Heitjans P., Kemnitz E. Mechanochemical synthesis, structure, and properties of solid solutions of alkaline earth metal fluorides: $M_{1-x}M'_x F_2$ (M : Ca, Sr, Ba). *Solid State Sciences*. 2016;60: 65–74. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.004>
29. Düvel A., Heitjans P., Fedorov P. P., Voronov V. V., Pynenkov A. A., Nishchev K. N. Thermal stability of $Ca_{1-x}Ba_x F_2$ solid solution. *Solid State Science*. 2018;83: 188–191. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.011>
30. Александров А. А., Шевченко А. Г., Сорокин Н. И., ... Федоров П. П. Фазовые равновесия в системе BaF_2 - LaF_3 . Сборник тезисов научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии», Апрель 15–19, Москва, 2024. Москва: ИОНХ РАН; 2024. с. 111–112. Режим доступа: <https://fluorchem.ru/>
31. Sobolev B. P., Tkachenko N. L. Phase diagrams of BaF_2 - $(Y, Ln)F_3$ systems. *Journal of Less-Common Metals*. 1982;85: 155. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
32. Кузнецов С. В., Федоров П. П., Воронов В. В., Самарина К. С., Ермаков Р. П., Осико В. В. Синтез порошков $Ba_x R_{3-x} F_{17}$ (R – редкоземельные элементы) из водных растворов. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(4): 536–545. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=16552940>
33. Sobolev B. P. *The rare earth trifluorides. Part 2. Introduction to materials science of multicomponent metal fluoride crystals*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans; 2001.
34. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the SrF_2 - LaF_3 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
35. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к диаграммам состояния. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
36. Laughlin D. E., Soffa W. A. The third law of thermodynamics: phase equilibria and phase diagrams at low temperatures. *Acta Materialia*. 2018;45: 49–61. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.037>
37. Ван-дер-Ваальс И. Д., Констамм Ф. *Курс термостатики*. М.: ОНТИ; 1936. 452 с.
38. Федоров П. П. Причины появления точек перегиба на кривых распада твердых растворов. *Журнал неорганической химии*. 2001;46(10): 1724–1728.
39. Федоров П. П. Трансформации фазовых T - x диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. II. Равновесие фаз с дополнительно наложенными условиями. *Журнал физической химии*. 1999;73(9): 1551–1556.
40. Федоров П. П., Медведева Л. В., Соболев Б. П. Бифуркации T - x фазовых диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. Флуктуация типа фазового превращения в системе LiF - YF_3 . *Журнал физической химии*. 2002;76(3): 1410–1415.
41. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Luginina A. A., Voronov V. V., Kuznetsov S. V., Chernova E. V. Phase diagrams of the BaF_2 - NdF_3 and BaF_2 - PrF_3 systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 2024. <https://doi.org/10.1111/jace.20152>
42. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>
43. Fedorov P.P. Phase equilibria in low-temperature regions of phase diagrams. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2024;45(3): 475–488. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01099-7>
44. Федоров П. П., Чернова Е. В. Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 257–267. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>
45. Laughlin D. E., Massalski T. B. Construction of equilibrium phase diagrams: Some errors to be avoided. *Progress in Materials Science*. 2020;120: 100715. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100715>
46. Guell Izard A., Bauer J., Crook C., Turlo V., Valdevit L. Ultrahigh energy absorption multifunctional spinodal nanoarchitectures. *Small*. 2019;15(45): 1903834. <https://doi.org/10.1002/sml.201903834>
47. Hsieh M.-T., Endo B., Zhang Y., Bauer J., Valdevit L. The mechanical response of cellular materials with spinodal topologies. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2019;125: 401–419. <http://doi.org/10.1016/j.jmps.2019.01.002>
48. Portela C. M., Vidyasagar A., Krödel S., ... Kochmann D. M. Extreme mechanical resilience of self-assembled nanolabyrinthine materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2020;117(11): 5686–5693. <http://doi.org/10.1073/pnas.1916817117>
49. Zheng L., Kumar S., Kochmann D. M. Data-driven topology optimization of spinodoid metamaterials with seamlessly tunable anisotropy. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*. 2021;383: 113894. <http://doi.org/10.1016/j.cma.2021.113894>
50. Kumar S., Tan S., Zheng L., Kochmann D. M. Inverse-designed spinodoid metamaterials. *npj Computational Materials*. 2020;6(1): 73. <http://doi.org/10.1038/s41524-020-0341-6>
51. Senhora F. V., Sanders E. D., Paulino G. H. Optimally-tailored spinodal architected materials for multiscale design and manufacturing. *Advanced Materials*. 2022;34(26): 2109304. <https://doi.org/10.1002/adma.202109304>
52. Гайнутдинов Р. В., Воронов В. В., Чернова Е. В., ... Федоров П. П. Кремний как наноструктурированные агрегаты халцедона. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020;8: 10–19. <https://doi.org/10.31857/S1028096020070080>
53. Nikolaiichik V. I., Sobolev B. P., Sorokin N. I., Avilov A. S. Electron diffraction study and ionic conductivity of fluorite $Ba_{1-x}La_x F_{2+x}$ and tysonite $La_{1-y}Ba_y F_{3-y}$ phases in the BaF_2 - LaF_3 system. *Solid State Ionics*. 2022;386: 116052. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2022.116052>
54. Туркина Т. Морфологическая устойчивость фронта кристаллизации твердых $M_{1-x}R_x F_{2+x}$ растворов (где $M = Ca, Sr, Ba, R - P3Э$). Диссертация на соискание ученой

степени к. ф.-м. н. М.: Институт кристаллографии АН СССР. 1990. Режим доступа: <https://search.rsl.ru/ru/record/01000054976>

55. Fedorov P. P. Nanotechnology and material science. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(3): 314–315, <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-3-314-315>

56. Лебединский В. И. *Вулканическая корона великой равнины*. М.: Наука. 1973. 192 с.

Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>

ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.07.2024; одобрена после рецензирования 24.09.2024; принята к публикации 16.09.2024; опубликована онлайн 25.12.2024.